LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

PROPRIÉTÉS DES FORCES DE RAPPEL APPLIQUÉES SUR LES ATOMES D'UN CRISTAL (STATIQUE DU MILIEU CRISTALLIN)

Par JEAN LAVAL,
Collège de France.

Résumé. — Des travaux récents ont montré que l'énergie potentielle d'un cristal n'est pas analysable en termes biatomiques (exprimant l'énergie potentielle mutuelle que deux atomes prennent l'un dans le champ de forces de l'autre) : Elle comprend au moins des termes triatomiques non négligeables. La statique du milieu cristallin a été reprise pour tenir compte de ces nouvelles données. La force de rappel globale appliquée sur un atome est encore décomposable en forces dont chacune est exercée par un seul autre atome. Et les forces de rappel que deux atomes exercent l'un sur l'autre restent égales et opposées.

Abstract. — Recent work has shown that the potential energy of a crystal cannot be analysed in diatomic terms (expressing the mutual potential energy of two atoms in each other's field of force) ; this energy includes triatomic terms which are at least not negligible. The statics of the crystalline medium has been reconsidered in order to take these new data into account. The total inter-atomic force (linear in proportion to displacement) exerted on an atom can still be decomposed into forces, each of them exerted by another single atom ; and the interatomic forces exerted by two atoms on each other remain equal and opposite.

Je définirai les positions moyennes des atomes par des translations $\boldsymbol{m}$, $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{q}$, ... :

$$\boldsymbol{m} = \mathbf{m} + \mathbf{j}\,; \qquad \boldsymbol{p} = \mathbf{p} + \mathbf{k}\,; \ldots$$

$\mathbf{m}$, $\mathbf{p}$, ... étant les translations du réseau cristallin $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$, ... des vecteurs inscrits dans la maille élémentaire. Et j'appellerai atome m celui qui est en position $\boldsymbol{m}$, atome p celui qui est en position $\boldsymbol{p}$ ...

I. **Forces de cohésion.** — La force de cohésion $\boldsymbol{F}_c^{m-p}$ exercée sur l'atome m par l'atome p, et la force de cohésion $\boldsymbol{F}_c^{p-m}$ exercée sur l'atome p par l'atome m, dérivent d'une énergie potentielle $\mathfrak{W}^{m-p}$ qui comprend toujours, outre l'énergie biatomique $w^{m,p}$, des énergies triatomiques $w^{m,p,q}$ non négligeables [1], [2], [3] :

$$\mathfrak{W}^{m-p} = w^{m,p} + \sum_{\substack{q \\ (\mathbf{q} \neq \mathbf{m};\, \mathbf{q} \neq \mathbf{p})}} w^{m,p,q} + \ldots$$

et

$$F_{c\ \alpha}^{m-p} = -\left[\frac{\partial \mathfrak{W}^{m-p}}{\partial x^{m-p^{\alpha}}}\right]_{(\boldsymbol{x}^{m-p} = \boldsymbol{m} - \boldsymbol{p})}\,;$$

$$F_{c\ \alpha}^{p-m} = -\left[\frac{\partial \mathfrak{W}^{m-p}}{\partial x^{p-m^{\alpha}}}\right]_{(\boldsymbol{x}^{p-m} = \boldsymbol{p} - \boldsymbol{m})}\,;$$

donc

$$F_{c\ \alpha}^{p-m} = -F_{c\ \alpha}^{m-p} \qquad (\alpha = 1, 2, 3). \tag{1}$$

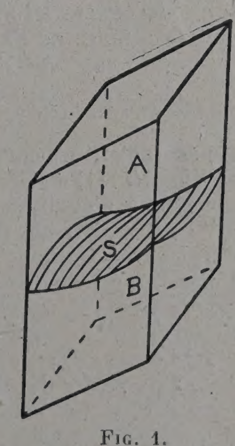


FIG. 1.

Supposons l'agitation thermique éteinte, le cristal libre de toute contrainte, le milieu cristallin en équilibre stable. Les forces de cohésion appli-

quées sur un même atome ont une résultante F_e^m nulle :

$$F_{e\alpha}^m = \sum_{\substack{p \\ (p\neq m)}} F_{e\ \alpha}^{m-p} = 0. \qquad (2)$$

Sinon l'énergie potentielle du cristal ne serait pas minimum.

Envisageons une surface S, qui, passant entre les atomes (à égales distances de leurs noyaux), traverse le cristal et le divise donc en deux parties A et B (*fig.* 1). Définissons par : $\boldsymbol{m}_a$, $\boldsymbol{p}_a$ les positions des atomes situés dans la partie A, par $\boldsymbol{m}_b$, $\boldsymbol{p}_b$ les positions des atomes situés dans la partie B ; et désignons par $\boldsymbol{R}^{AB}$ et $\boldsymbol{R}^{BA}$ les résultantes des forces de cohésion exercées respectivement sur les atomes de la partie A par les atomes de la partie B, et sur les atomes de la partie B par les atomes de la partie A.

$$R_\alpha^{AB} = \sum_{m_a}\sum_{p_b} F_{c\ \alpha}^{m_a-p_b}\ ; \qquad R_\alpha^{BA} = \sum_{m_b}\sum_{p_a} F_{c\ \alpha}^{m_b-p_a}.$$

Chaque partie du cristal, A ou B, est en équilibre. En conséquence, les conditions suivantes sont satisfaites.

1° Les forces intérieures qui s'exercent dans chaque partie ont une résultante nulle. Les forces intérieures sont ici les forces de cohésion $\boldsymbol{F}_c^{m-p}$, donc :

$$\sum_{\substack{m_a\ p_a \\ (m_a\neq p_a)}}\sum F_{c\ \alpha}^{m_a-p_a} = \sum_{\substack{m_b\ p_b \\ (m_b\neq p_b)}}\sum F_{c\ \alpha}^{m_b-p_b} = 0. \qquad (3)$$

2° Les forces extérieures appliquées sur chaque partie se font aussi équilibre. Le milieu extérieur n'exerçant nulle contrainte sur le cristal, les forces extérieures appliquées sur une partie A sont les forces de cohésion exercées sur les atomes de cette partie par les autres atomes de l'autre partie B, donc :

$$R_\alpha^{AB} = R_\alpha^{BA} = 0. \qquad (4)$$

Les égalités (1) entraînent les conditions d'équilibre (3), et les égalités (1) et les relations (2) impliquent les conditions d'équilibre (4).

Si les forces $\boldsymbol{R}^{AB}$ et $\boldsymbol{R}^{BA}$ n'étaient pas nulles, elles seraient les résultantes de tensions T^{AB}, exercées sur la partie A par la partie B, et T^{BA} exercées sur la partie B par la partie A, appliquées les unes et les autres sur la surface de séparation S. Mais les forces $\boldsymbol{R}^{AB}$ et $\boldsymbol{R}^{BA}$ étant nulles, les tensions T^{AB} et T^{BA} sont nulles. Une partie du cristal n'exerce pas de tensions sur l'autre. Les conditions d'équilibre (4) restent satisfaites quelles que soient la forme et la position de la surface S ; donc, n'était l'agitation thermique, il n'existerait pas de tensions internes dans un cristal libre de toute contrainte et sans irrégularité (distorsion du réseau, dislocation, atomes intersticiels, etc...).

II. **Forces de rappel.** — L'agitation thermique toujours éteinte, supposons le cristal soumis sur ses faces à des tensions faibles, produisant une faible déformation qui développe entre les atomes des forces de rappel conformes à la loi de Hooke. Les tensions exercées par le milieu extérieur se transmettent au milieu cristallin par des forces $\boldsymbol{f}_e^m$ appliquées sur les atomes périphériques du cristal. Et le cristal étant en équilibre sous les tensions qu'il supporte, nous avons :

$$\sum_m f_{e\alpha}^m = 0. \qquad (5)$$

D'autre part, *tant que la loi de Hooke reste valable, la force de rappel globale* $\boldsymbol{f}_r^m$ *appliquée sur chaque atome reste décomposable en forces élémentaires* $\boldsymbol{f}_r^{m-p}$, *chacune exercée par un seul autre atome* [3]. De la sorte, dans le milieu cristallin légèrement déformé, une force de rappel, $\boldsymbol{f}_r^{m-p}$, développée par la déformation et qui s'annule avec les forces $\boldsymbol{f}_e^m$ génératrices de la déformation, s'ajoute à chaque force de cohésion $\boldsymbol{F}_c^{m-p}$. Tous les atomes sont encore en équilibre. Donc les forces appliquées sur chaque atome ont une résultante nulle et, compte tenu des égalités (2), nous avons :

$$f_{r\alpha}^m = \begin{cases} \sum\limits_{\substack{p \\ (p\neq m)}} f_{r\ \alpha}^{m-p} + f_{e\alpha}^m = 0 & \text{si l'atome est à la périphérie du cristal} \\ \sum\limits_{p} f_{r\ \alpha}^{m-p} = 0 & \text{si l'atome est dans le corps du cristal.} \end{cases} \qquad (6)$$

Envisageons de nouveau le cristal divisé en deux parties A et B (*fig.* 1). Soient : $\boldsymbol{f}_e^A$ et $\boldsymbol{f}_e^B$ les résultantes des forces extérieures appliquées respectivement sur la partie A et B, et $\boldsymbol{f}_r^{AB}$ et $\boldsymbol{f}_r^{BA}$ les résultantes des forces de rappel exercées respectivement sur les atomes de la partie A par les atomes de la partie B, et sur les atomes de la partie B par les atomes de la partie A :

$$f_{r\ \alpha}^{AB} = \sum_{m_a}\sum_{p_b} f_{r\ \alpha}^{m_a-p_b}\ ; \quad f_{r\ \alpha}^{BA} = \sum_{m_b}\sum_{p_a} f_{r\ \alpha}^{m_b-p_a}\ ;$$

$$f_{e\alpha}^A = \sum_{m_a} f_{e\ \alpha}^{m_a}\ ; \qquad f_e^B = \sum_{m_b} f_{e\ \alpha}^{m_b}\ ;$$

et

$$f_{e\alpha}^A + f_{e\alpha}^B = 0. \qquad (5\ bis)$$

Les deux parties A et B sont en équilibre sous les tensions appliquées sur les faces du cristal.

1° Dans chaque partie les forces intérieures se compensent. Et comme les forces de cohésions atomiques $\boldsymbol{F}_c^{m-p}$ se font équilibre (3), nous avons :

$$\sum_{\substack{m_a\ p_a \\ (m_a\neq p_a)}}\sum f_{r\ \alpha}^{m_a-p_a} = \sum_{\substack{m_b\ p_b \\ (m_b\neq p_b)}}\sum f_{r\ \alpha}^{m_b-p_b} = 0. \qquad (7)$$

2° Les forces extérieures appliquées sur chaque partie ont de même une résultante nulle, donc compte tenu des égalités (4)

$$f_{e\ \alpha}^A + f_{r\ \alpha}^{AB} = f_{e\ \alpha}^B + f_{r\ \alpha}^{BA} = 0. \qquad (8)$$

Remarquons que les conditions d'équilibre (6) et (8) entraînant les conditions d'équilibre de (7). Les égalités (5 *bis*) et (8) donnent :

$$f_{r\,\alpha}^{AB} + f_{r\,\alpha}^{BA} = 0 \qquad (9)$$

et

$$f_{e\,\alpha}^{A} = f_{r\,\alpha}^{BA}\,; \qquad f_{e\,\alpha}^{B} = f_{r\,\alpha}^{AB}. \qquad (10)$$

Les deux parties A et B du cristal exercent l'une sur l'autre des forces $\boldsymbol{f}_r^{AB}$ et $\boldsymbol{f}_r^{BA}$ égales et opposées (9), et, par conséquent, des tensions T^{AB} et T^{BA} qui sont aussi égales et opposées [3]. Les égalités (10) expriment la conservation des forces. La force exercée par le milieu extérieur sur la partie A est intégralement transmise à la partie B par l'intermédiaire des forces de rappel exercées sur les atomes de la partie B par les atomes de la partie A. Nous pouvons donner à la surface S qui traverse le cristal n'importe quelle forme et n'importe quelle position. Les conditions d'équilibre (7) restent satisfaites quelles que soient les grandeurs respectives et les formes des deux parties A et B. Prenons la partie A formée de n atomes. Nous avons (les indices r et a omis) :

$$\sum_{\substack{m,p=1\\(m\neq p)}}^{n} f_{\alpha}^{m-p} = 0. \qquad (11)$$

En déformant légèrement la surface de séparation S, incorporons dans la partie A un $n+1^{\text{ième}}$ atome en position $\boldsymbol{q}$. L'égalité (11) a pour nouvelle expression :

$$\sum_{m,p=1}^{n} f_{\alpha}^{m-p} + \sum_{m=1}^{n} (f_{\alpha}^{m-q} + f_{\alpha}^{q-m}) = 0 \qquad (12)$$

donc

$$\sum_{m=1}^{n} (f_{\alpha}^{m-q} + f_{\alpha}^{q-m}) = 0. \qquad (13)$$

Par une nouvelle déformation de la surface S, enlevons à la partie primitive A un atome en position $\boldsymbol{r}$. La partie restante ne compte plus que $n-1$ atomes ; nous avons :

$$\sum_{m,p=1}^{n-1} f_{\alpha}^{m-p} = 0. \qquad (14)$$

Enfin, par une troisième déformation de la surface S, incorporons de nouveau dans la partie primitive A l'atome en position $\boldsymbol{q}$ tandis que l'atome en position $\boldsymbol{r}$ reste exclu. L'égalité (14) devient :

$$\sum_{m,p=1}^{n-1} f_{\alpha}^{m-p} + \sum_{m=1}^{n} (f_{\alpha}^{m-q} + f_{\alpha}^{q-m}) - (f_{\alpha}^{q-r} + f_{\alpha}^{r-q}) = 0.$$

Donc, compte tenu des égalités (13) et (14)

$$f_{\alpha}^{q-r} + f_{\alpha}^{r-q} = 0. \qquad (15)$$

Comme nous pouvons donner à la surface S toute forme et toute position, cette relation, (15), est satisfaite par les forces de rappel $\boldsymbol{f}^{q-r}$ et $\boldsymbol{f}^{r-q}$ qui s'exercent entre deux atomes dans n'importe quelles positions. Mais nous avons supposé l'agitation thermique éteinte. Nous devons rechercher si la relation (15) reste valable, compte tenu de l'agitation thermique.

III. **Les forces de rappel développées par l'agitation thermique et la dilatation.** — Supposons le cristal libre de toute contrainte. Les forces appliquées sur chaque atome peuvent être classées d'après leur origine en trois catégories :

1° Ce sont des forces de cohésion $\boldsymbol{F}_c^{m-p}$ que nous rapporterons à l'état inerte, c'est-à-dire au zéro absolu de la température, l'agitation thermique éteinte [3]. Celles que deux atomes exercent l'un sur l'autre sont égales et opposées (1), et, l'édifice atomique étant stable, celles qui sont appliquées sur le même atome se font équilibre (2).

2° Nous trouvons ensuite des forces de rappel développées par les oscillations thermiques. Sauf aux basses températures, elles ne sont pas conformes à la loi de Hooke. Elles comprennent, outre des forces biatomiques $\boldsymbol{f}_t^{m-p}$, exercées sur un atome m par un seul autre atome p, des forces triatomiques $\boldsymbol{f}_t^{m-p,q}$ exercées par deux atomes distincts p et q sur un troisième atome m. Et, selon la théorie atomique du milieu cristallin, toute force triatomique $\boldsymbol{f}_t^{m-p,q}$ est indécomposable en deux forces, exercées l'une par l'atome p, l'autre par l'atome q, car elle dérive d'une énergie triatomique $w^{m,p,q}$ (1). Prises individuellement, les forces triatomiques $\boldsymbol{f}_t^{m-p,q}$ sont infimes par rapport aux forces biatomiques $\boldsymbol{f}_t^{m-p}$; mais elles sont beaucoup plus nombreuses. Et, déjà aux températures moyennes, la somme

$$\sum_{\substack{q\\(q\neq m;\,q\neq p)}} f_{t\,\alpha}^{m-p,q}$$

n'est plus négligeable par rapport à $f_{t\,\alpha}^{m-p}$.

Chaque force de rappel, $\boldsymbol{f}_t^{m-p}$, $\boldsymbol{f}_t^{m-p,q}$, développée par l'agitation thermique, peut être résolue en deux composantes $\boldsymbol{f}_v^{m-p}$ et $\boldsymbol{f}_\theta^{m-p}$, $\boldsymbol{f}_v^{m-p,q}$ et $\boldsymbol{f}_\theta^{m-p,q}$. Les forces $\boldsymbol{f}_v^{m-p}$ et $\boldsymbol{f}_v^{m-p,q}$ varient au cours du temps. Ce sont les résultantes des forces de rappel qui sont développées par les oscilla-

(1) J'expliciterai dans un prochain mémoire les propriétés des forces de rappel thermiques. Je ne donnerai donc ici qu'une brève indication.

Si l'on néglige dans la série de Taylor [3], qui exprime l'énergie potentielle $\mathcal{W}$ d'un cristal en fonction des déplacements $\boldsymbol{u}^m$, $\boldsymbol{u}^p$, ... accomplis par les atomes à partir de leurs positions moyennes, les termes du quatrième degré et de degré supérieur, la force $f_{t\,\alpha}^{m-p,q}$ est une fonction quadratique des déplacements relatifs $u^{m\beta} - u^{p\beta}$ et $u^{m\gamma} - u^{q\gamma}$ ($\beta, \gamma = 1, 2, 3$) ; et les coefficients des produits $(u^{m\beta} - u^{p\beta})(u^{m\gamma} - u^{q\gamma})$ sont des sommes qui ont pour termes des dérivées troisièmes de l'énergie potentielle $w^{m,p,q}$ par rapport à $(u^{m\alpha} - u^{p\alpha})$, $(u^{p\beta} - u^{q\beta})$, $(u^{q\gamma} - u^{m\gamma})$ ($\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$).

tions thermiques des atomes et dont l'intensité est une fonction harmonique du temps. Au contraire, à température constante, les forces f_θ^{m-p} et $f_\theta^{m-p,q}$ restent constantes au cours du temps ([2]). Elles tendent à éloigner les atomes les uns des autres. Quand l'agitation thermique s'amplifie, quand la température s'élève, elles deviennent plus intenses et dilatent le cristal. Ce sont elles qui constituent les tensions thermiques.

3° Nous trouvons enfin des forces de rappel développées par la dilatation thermique. Excepté si la dilatation est minime, c'est-à-dire sauf aux basses températures, ces forces n'obéissent pas aussi à la loi de Hooke. Elles comprennent, outre des forces biatomiques, f_d^{m-p} (les plus importantes), des forces triatomiques, $f_d^{m-p,q}$ (beaucoup plus faibles mais plus nombreuses) ([3]).

IV. **Les conditions d'équilibre.** — A température constante et uniforme (l'agitation thermique également ample dans toutes les régions du cristal), les forces constantes au cours du temps F_c^{m-p}, f_θ^{m-p}, $f_\theta^{m-p,q}$, f_d^{m-p}, $f_d^{m-p,q}$, ..., appliquées sur un même atome, m, se font équilibre. Sinon l'atome se déplacerait en oscillant jusqu'à une nouvelle position moyenne ou la résultante des forces constantes qu'il supporte tomberait à zéro. En conséquence, compte tenu des égalités (2), nous avons :

$$\sum_p \left(f_\theta{}^{m-p}_{\alpha} + \sum_q f_\theta{}^{m-p,q}_{\alpha} + \dots \right) \sum_p \left(f_d{}^{m-p}_{\alpha} + \sum_q f_d{}^{m-p,q}_{\alpha} + \dots \right) = 0.$$

Envisageons encore le cristal divisé en deux parties A et B (*fig.* 1). Chaque partie, prise en bloc, est en équilibre. Donc, compte tenu des égalités (3), dans chaque partie les forces de rappel développées par l'agitation thermique, f_v^{m-p}, $f_v^{m-p,q}$, f_θ^{m-p}, $f_\theta^{m-p,q}$, et par la dilatation, f_d^{m-p}, $f_d^{m-p,q}$, se font équilibre. De même les forces extérieures appliquées sur chaque partie se compensent. Et les égalités (4) étant satisfaites, les forces constantes au cours du temps $f_\theta^{m_a-p_b}$, $f_\theta^{m_a-p_b,q_b}$, et $f_d^{m_a-p_a}$ et $f_d^{m_a-p_b,q_b}$, exercées sur les atomes d'une partie A par les atomes de l'autre partie B, ont une résultante nulle. La résultante $\boldsymbol{R}_d^{AB}$ des forces développées par la dilatation, $f_d^{m_a-p_b}$, $f_d^{m_a-p_b,q_b}$, est égale et opposée à la résultante $\boldsymbol{R}_\theta^{AB}$ des forces, $f_\theta^{m_a-p_b}$, $f_\theta^{m_a-p_b,q_b}$, dues à l'agitation thermique. Ainsi, les tensions développées par la dilatation font équilibre aux tensions thermiques. De même, les forces thermiques variables au cours du temps $f_v^{m_a-p_b}$, $f_v^{m_a-p_b,q_b}$, exercées sur les atomes d'une partie A, par les atomes de l'autre partie B se compensent. Mais si chaque partie est, dans son ensemble, en équilibre, dans chaque partie les atomes oscillent. Nous pouvons seulement affirmer que les tensions produites par les forces $f_v^{m_a-p_b}$ et $f_v^{m_a-p_b,q_b}$ sont nulles en moyenne dans le temps. Mais si ces tensions ne sont pas nulles à tout instant, les maximums qu'elles atteignent en oscillant sont minimes par rapport aux tensions thermiques (donc par rapport aux tensions développées par la dilatation). Sinon les oscillations accomplies individuellement par les atomes provoqueraient des oscillations locales, accomplies par des groupes d'atomes nombreux. Il en résulterait une distorsion générale du réseau cristallin. L'intervalle entre les plans réticulaires fluctuerait. Cela entraînerait un élargissement des faisceaux de rayons X sélectivement réfléchis selon la loi de Bragg. Un tel phénomène n'a jamais été observé.

Cependant, des forces de rappel triatomiques $f^{m_a-p_a,q_b}$, $f^{m_b-p_a,q_b}$, développées par l'agitation thermique et la dilatation sont exercées par deux atomes, p_a, q_b, situés, le premier dans une partie A du cristal, le seond dans l'autre partie B. Ces forces triatomiques sont indécomposables en deux forces dont chacune serait exercée par un seul atome ; la part qu'elles prennent aux tensions exercées par une partie du cristal sur l'autre partie échappe donc au calcul. De même, il est impossible de définir les composantes qui leur reviennent parmi les forces intérieures qui s'exercent dans chaque partie. Cet échec n'implique pas l'indétermination des forces intérieures appliquées sur les atomes dans chaque partie du cristal, ni l'indétermination des tensions qu'une des parties exerce sur l'autre. Il n'annule pas les conditions d'équilibre que je viens de définir.

La mécanique quantique, au stade actuel, ne permet pas de déterminer les coordonnées des électrons incorporés dans le milieu cristallin (elle définit seulement leur probabilité de présence). Il n'en reste pas moins que deux électrons, deux noyaux atomiques, un électron et un noyau, exercent l'un sur l'autre des forces égales et directement opposées. Et les conditions d'équilibre s'appliquent à ces forces élémentaires. Dans chaque partie du cristal, A ou B, les forces intérieures, exercées sur les électrons et les noyaux par les électrons et les noyaux, ont une résultante nulle ; et les forces, exercées par les électrons et les noyaux d'une partie sur les électrons et les noyaux de l'autre partie, se compensent, tout au moins en moyenne dans le temps. Quelle que soit la méthode suivie pour définir l'énergie potentielle d'un cristal, les forces que deux atomes exercent l'un sur l'autre

([2]) On trouve des forces constantes dans le temps car le produit de deux fonctions harmoniques de même fréquence comporte un terme constant : $\cos^2 . \omega t = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2\omega t$.

([3]) Nulle estimation n'a encore été faite des énergies potentielles tétra-atomiques $w^{m,p,q,r}$ (portant sur 4 atomes). Si ces énergies ne sont pas négligeables, l'agitation thermique et la dilatation développent aux températures élevées (proches du point de fusion) des forces tétra-atomiques $f^{m-p,q,r}$ exercées par 3 atomes distincts p, q, r, sur un quatrième atome m. Et les forces tétra-atomiques sont, comme les forces triatomiques, indécomposables en forces exercées individuellement par un seul atome.

sont les résultantes des forces que leurs électrons et leurs noyaux exercent de même des uns sur les autres ; et, pour chaque partie du cristal, la résultante des forces intérieures ou extérieures appliquées sur les atomes, est égale à la résultante des forces intérieures ou extérieures appliquées sur les électrons et les noyaux. L'addition ses forces est associative. Ainsi, les forces élémentaires exercées sur les électrons et les noyaux atomiques étant conformes aux conditions d'équilibre, leurs résultantes, les forces exercées sur les atomes, satisfont les mêmes conditions.

Les tensions thermiques et les tensions développées par la dilatation, étant en tous points égales et opposées, restent latentes, c'est-à-dire : indécelables par la résistance que le milieu cristallin oppose aux forces exercées par le milieu extérieur (4). Cette conclusion est en accord avec les faits. Sous l'action de contraintes, un cristal sans irrégularités (calcite) se déforme suivant les mêmes lois qu'un cristal idéal sans agitation thermique, donc sans tensions internes. Les déformations faibles restent proportionnelles aux tensions appliquées sur le cristal, elles deviennent sensibles dès que les tensions sont sensibles.

Supposons le cristal soumis sur ses faces à des tensions minimes, donc légèrement déformé, de sorte que ces deux conditions soient remplies : 1° la déformation ne provoque pas un changement sensible de l'agitation thermique, donc ne fait pas varier sensiblement les tensions thermiques ; 2° les forces de rappel $\boldsymbol{f}_r^{\,m-p}$ développées par la déformation sont toutes conformes à la loi de Hooke.

Après la déformation, comme avant, les forces, constantes dans le temps, exercées sur un même atome se font équilibre. Donc la force extérieure $\boldsymbol{f}_e^{\,m}$, et les forces de rappel, $\boldsymbol{f}_r^{\,m-p}$, développées par la déformation, appliquées sur un même atome, ont une résultante nulle (6).

De même, une fois la déformation accomplie, chaque partie du cristal A ou B, est encore en équilibre ; et, comme avant la déformation, les forces exercées sur une partie A par l'autre B se compensaient, les forces de rappel $\boldsymbol{f}_r^{\,m-p}$ et les forces extérieures $\vec{\boldsymbol{f}}_e^{\,m}$ satisfont les conditions (8), (9) et (10).

Enfin, après la déformation, comme avant, les forces intérieures qui s'exercent dans chaque partie du cristal se font équilibre. Donc, dans chaque partie, les forces, $\boldsymbol{f}_r^{\,m_a-p_a}$, ou $\boldsymbol{f}_r^{\,m_b-m_b}$ ont une résultante nulle (7). D'où nous déduisons, par le raisonnement fait précédemment, les égalités (15), c'est-à-dire (les indices r omis) :

$$f^{p-m}_{\alpha} = - f^{m-p}_{\alpha}. \qquad (15\ bis)$$

Toute force de rappel $\boldsymbol{f}^{m-p}$ conforme à la loi de Hooke a pour expression

$$f^{m-p}_{\alpha} = \sum_{\beta} C^{m-p}_{\alpha\ \beta}(u^{m\beta} - u^{p\beta}) \qquad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

où $\boldsymbol{u}^m - \boldsymbol{u}^p$, est le déplacement relatif des atomes m et p, et

$$\underset{(\mathbf{m}\neq\mathbf{p})}{C^{m-p}_{\alpha\ \beta}} = \mathcal{C}^{m-p}_{\alpha\ \beta}$$

$$+ \sum_{\substack{q \\ q\neq m;\, q\neq p)}} (\mathcal{C}^{m-p,q}_{\alpha\ \beta} + \mathcal{C}^{q-m,p-q}_{\alpha\ \beta} - \mathcal{C}^{m-p,p-q}_{\alpha\ \beta} - \mathcal{C}^{q-m,m-p}_{\alpha\ \beta}) + \dots$$

$$\mathcal{C}^{m-p}_{\alpha\ \beta} = -\left[\frac{\partial^2 \omega^{m,p}}{\partial x^{m-p^\alpha}\, \partial x^{m-p^\beta}}\right] (\boldsymbol{x}^{m-p} = \boldsymbol{m} - \boldsymbol{p})$$

$$\mathcal{C}^{m-p,q}_{\alpha\ \beta} = -\left[\frac{\partial^2 \omega^{m,p,q}}{\partial x^{m-p^\alpha}\, \partial x^{m-p^\beta}}\right] (\boldsymbol{x}^{m-p} = \boldsymbol{m} - \boldsymbol{p})$$

$$\mathcal{C}^{q-m,p-q}_{\alpha\ \beta} = -\left[\frac{\partial^2 \omega^{m,p,q}}{\partial x^{q-m^\alpha}\, \partial x^{p-q^\beta}}\right]$$

$$(\boldsymbol{x}^{q-m} = \boldsymbol{q} - \boldsymbol{m}\ ; \quad \boldsymbol{x}^{p-q} = \boldsymbol{p} - \boldsymbol{q})$$

. . . .

Les égalités (15 *bis*) impliquent les conditions de symétrie

$$C^{m-p}_{\beta\ \alpha} = C^{m-p}_{\alpha\ \beta} \qquad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \qquad (16)$$

et, comme

$$\mathcal{C}^{m-p}_{\beta\ \alpha} \equiv \mathcal{C}^{m-p}_{\alpha\ \beta}, \qquad \mathcal{C}^{m-p,q}_{\beta\ \alpha} \equiv \mathcal{C}^{m-p,q}_{\alpha\ \beta},$$

les conditions de symétrie (16) entraînent les égalités :

$$\sum_q (\mathcal{C}^{q-m,p-q}_{\beta\ \alpha} - \mathcal{C}^{m-p,p-q}_{\beta\ \alpha} - \mathcal{C}^{q-m,m-p}_{\beta\ \alpha}) + \dots$$

$$= \sum_q (\mathcal{C}^{q-m,p-q}_{\alpha\ \beta} - \mathcal{C}^{m-p,p-q}_{\alpha\ \beta} - \mathcal{C}^{q-m,m-p}_{\alpha\ \beta}) + \dots \qquad (17)$$

Des recherches récentes sur l'élasticité du milieu cristallin confirment cette conclusion [3]. Si l'on prend en compte des constantes de rappel $C^{m-p}_{\alpha\ \beta}$ dissymétriques en α et β ($C^{m-p}_{\beta\ \alpha} \neq C^{m-p}_{\alpha\ \beta}$), les coefficients d'élasticité définis par la méthode classique, c'est-à-dire : en prenant les dérivées de l'énergie nécessaire pour produire la déformation par rapport aux déformations élémentaires, ne se confondent pas avec les coefficients d'élasticité obtenus par le calcul direct des tensions, soit par la sommation des forces de rappel $\boldsymbol{f}^{m_a-p_b}$ exercées par les atomes d'une partie du cristal sur les atomes de l'autre partie. En particulier les premiers coefficients n'ont pas la même symétrie tensorielle que les seconds. Et ce désaccord disparaît si l'on pose les constantes de rappel symétriques en α et β (16),

La densité électronique du milieu cristallin ne s'annule en aucun point. La division d'un cristal en

(4) Précisons bien que si les lois de l'élasticité ne sont pas modifiées, les tensions nécessaires pour produire une déformation donnée diminuent quand la dilatation augmente car les coefficients d'élasticité sont des fonctions décroissantes de la dilatation [3].

Toutefois, les tensions thermiques se manifestent par les variations de température qui accompagnent les déformations adiabatiques [3].

atomes est donc une opération arbitraire. Il n'y a pas de règle qui donne à coup sûr la densité électronique du milieu cristallin en fonction de la densité électronique des atomes libres ; et si l'on ne connaît pas exactement la densité électronique d'un cristal il est impossible d'évaluer exactement son énergie potentielle. En outre, les atomes envisagés se pénètrent ; et ils ne sont pas rigides. La densité électronique de leur assise périphérique varie quand le milieu cristallin subit une déformation ([5]). En conséquence, la résultante des forces exercées sur les électrons et le noyau d'un atome ne reste pas appliquée sur un centre fixe à l'intérieur de l'atome. Ce centre de forces oscille dans l'atome quand l'atome oscille, et il se déplace quand l'atome se déforme sous l'action des tensions qui sont développées par des contraintes exercées sur les faces du cristal [4]. Ainsi, la théorie atomique se heurte à de graves difficultés. Mais si l'on adopte cette théorie : si l'on résout le champ de forces qui a lieu dans un cristal en forces exercées par des atomes et appliquées sur des atomes, l'équilibre du milieu cristallin exige les égalités (15) et (16).

([5]) C'est probablement cette déformation des atomes qui est la cause principale des écarts observés entre les coefficients d'élasticité mesurés et les coefficients d'élasticité calculés en supposant les atomes unis par des forces de cohésion centrales [5].

Jusqu'à ces dernières années, les théoriciens qui traitent de l'état solide définissaient l'énergie potentielle d'un cristal par une somme d'énergies biatomiques $w^{m,p}$. Si l'énergie potentielle d'un cristal était analysable en énergies biatomiques, les égalités (16) seraient des identités. Mais la pénétration mutuelle des atomes développe des énergies potentielles triatomiques, tétra-atomiques... Présentement, seules ont été évaluées les énergies triatomiques $w^{m,p,q}$ de quelques cristaux ioniques [1], [2], [6]. Elles ne répondent pas aux conditions de symétrie (17), c'est-à-dire ne satisfont pas les égalités

$$\sum_q \left(\mathcal{C}^{q \underset{\beta}{-} m,\, p \underset{\alpha}{-} q} - \mathcal{C}^{m \underset{\beta}{-} p,\, p \underset{\alpha}{-} q} - \mathcal{C}^{q \underset{\beta}{-} m,\, m \underset{\alpha}{-} p}\right)$$
$$= \sum_q \left(\mathcal{C}^{q \underset{\alpha}{-} m,\, p \underset{\beta}{-} q} - \mathcal{C}^{m \underset{\alpha}{-} p,\, p \underset{\beta}{-} q} - \mathcal{C}^{q \underset{\alpha}{-} m,\, m \underset{\beta}{-} p}\right).$$

Mais pour éviter de trop longs calculs, Per Olov Löwdin [1], Stig O. Lundquist [6] font des approximations, et A. Herpin [2] tient compte seulement des énergies de Van der Waals. Cela est peut-être la raison du désaccord.

Manuscrit reçu le 20 décembre 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Löwdin (P. O.), *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 1948, A **35**, n° 9, 1, n° 30, 1.
[2] Herpin (A.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 611.
[3] Laval (J.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 247, 289, 369.
[4] Le Corre (Y.), *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1954, **77**, 1363 ; 1955, **78**, 33.
[5] Laval (J.), L'état solide (Neuvième Congrès de Physique Solvay). R. Stoops, Bruxelles, 1952, 273.
[6] Lundquist (S. O.), *Ark. Fys.*, 1955, **9**, **29**, 435.

ERRATUM

Table de polynômes d'Hermite, par R. Grandmontagne,

Journal de Physique, février 1958, **19**, pages 154, 155, 156 et 157.

— Erreur de mantisse : H_{18} $x = 5{,}3$ *lire :* 16,358721 +

— Erreurs de caractéristiques :

H_{18}	$x = 5{,}1$	*lire :*	14,....	H_{23}	$x = 5{,}1$	*lire :*	17,....
H_{18}	$x = 3{,}75$	»	13,....	H_{25}	$x = 7{,}5$	»	27,....
H_{19}	$x = 3{,}7$	»	13,....	H_{26}	$x = 2{,}2$	»	17,....
H_{20}	$x = 3{,}5$	»	14,....	H_{29}	$x = 5{,}7$	»	26,....

— Erreurs de signes. *Changer les signes de :*

H_{12} $x = 1{,}5$, H_{26} $x = 2{,}8$, H_{27} $x = 4{,}1$.

ÉTUDE DES NIVEAUX DE ^{3}He PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE A TRÈS BASSE TEMPÉRATURE

Par J. BROCHARD, H. CHANTREL et P. JACQUINOT,
C. N. R. S., Laboratoire Aimé-Cotton, Bellevue (Seine-et-Oise).

Résumé. — La structure hyperfine de ^{3}He et le déplacement isotopique ΔT(^{4}He — ^{3}He) ont été étudiés sur les raies : λλ = 7 065 Å ; 5 875 Å ; 4 713 Å ; 4 471 Å et 3 888 Å, au moyen d'un spectrophotomètre à deux étalons de Fabry-Perot associés en série et d'une cathode creuse généralement refroidie à l'hélium liquide pompé (∼ 1,8 °K).

Les résultats sont les suivants (en mK) :

2 $^3S_{1,1/2-1,3/2}$	3 $^3S_{1,1/2-1,3/2}$	4 $^3S_{1,1/2-1,3/2}$	
224 ± 4	219 ± 3	215,$_5$ ± 2	
2 $^3P_{0,1/2-1,1/2}$	2 $^3P_{1,1/2-2,3/2}$	2 $^3P_{2,3/2-2,5/2}$	
938,$_5$ ± 4	150,$_5$ ± 5	63 ± 6	
3 $^3P_{0,1/2-1,1/2}$	3 $^3P_{1,3/2-1,1/2}$	3 $^3P_{1,1/2-2,3/2}$	3 $^3P_{1,1/2-2,5/2}$
284 ± 5	92 ± 5	105,$_7$ ± 4	123,$_5$ ± 5
3 $^3D_{1,3/2-1,1/2}$	3 $^3D_{1,3/2-3,5/2}$	4 $^3D_{1,1/2-1,3/2}$	
197,$_5$ ± 2	242 ± 10	∼ 202 mK	

Raies	7 065 Å	4 713 Å	3 888 Å	5 875 Å	4 471 Å
ΔT(^{4}He — ^{3}He)	+ 22 ± 5	— 303 ± 3	— 1 405 ± 5	— 128,$_5$ ± 2	— 366 ± 5

Ce travail fait suite à une étude récente de la structure fine de ^{4}He [1].

Abstract. — The hyperfine structure of ^{3}He and the isotope shift ΔT(^{4}He — ^{3}He) in lines : λλ = 7 065 Å ; 4 713 Å ; 4 471 Å and 3 888 Å have been mesured using a double Fabry-Perot etalon spectrophotometer scanned by pressure and a hollow-cathode usually cooled by liquid helium below the λ-point (∼ 1,8 °K).

Results are as follows :

2 $^3S_{1,1/2-1,3/2}$	3 $^3S_{1,1/2-1,3/2}$	4 $^3S_{1,1/2-1,3/2}$	
224 ± 4	219 ± 3	215,$_5$ ± 2	
2 $^3P_{0,1/2-1,1/2}$	2 $^3P_{1,1/2-2,3/2}$	2 $^3P_{2,3/2-2,5/2}$	
938,$_5$ ± 4	150,$_5$ ± 5	63 ± 6	
3 $^3P_{0,1/2-1,1/2}$	3 $^3P_{1,3/2-1,1/2}$	3 $^3P_{1,1/2-2,3/2}$	3 $^3P_{1,1/2-2,5/2}$
284 ± 5	92 ± 5	105,$_7$ ± 4	123,$_5$ ± 5
3 $^3D_{1,3/2-1,1/2}$	3 $^3D_{1,3/2-3,5/2}$	4 $^3D_{1,1/2-1,3/2}$	
197,$_5$ ± 2	242 ± 10	∼ 202 mK	

Raies	7 065 Å	4 713 Å	3 888 Å	5 875 Å	4 471 Å
ΔT(^{4}He — ^{3}He)	+ 22 ± 5	— 303 ± 3	— 1 405 ± 5	— 128,$_5$ ± 2	— 366 ± 5

This work follows experiments on the fine structure of ^{4}He which have been published recently [1].

I. **Introduction.** — Dans un récent article [1] nous avons publié des résultats relatifs à la structure fine des niveaux 2 ^3P, 3 ^3P, 3 ^3D et 4 ^3D de ^{4}He. Dans le présent article, nous publions les résultats obtenus sur les mêmes niveaux de ^{3}He et sur la mesure du déplacement isotopique ^{4}He — ^{3}He dans les raies : 7 065 Å, 5 875 Å, 4 713 Å et 3 888 Å.

^{3}He possède un moment magnétique nucléaire négatif (μ = — 2,12815 M. N.) et un spin nucléaire $I = 1/2$. Il en résulte une décomposition des niveaux de structure fine en niveaux de structure hyperfine. Les écarts prévus pour ces niveaux de structure hyperfine par les relations habituelles étant du même ordre de grandeur que les écarts des niveaux de structure fine, certains niveaux hyperfins sont fortement perturbés, ainsi que les intensités de certaines composantes hyperfines.

M. Hamermesh [2] a calculé ces perturbations par un procédé similaire à celui développé par

P. Güttinger et W. Pauli [3] à propos du Li *II* ([1]).

M. Fred, F. Tomkins, J. Brody et M. Hamermesh (F. T. B. H.) ont déjà fait une étude expérimentale de la structure hyperfine de ^{3}He [2]. Nous l'avons reprise car la source mise au point pour l'étude de ^{4}He et la réalisation récente d'un spectrophotomètre interférentiel de haute résolution à deux étalons de Fabry-Perot associés en série permettent d'améliorer considérablement les mesures.

II. **Conditions expérimentales.** — 1° Source. — Nous avons utilisé la source décrite dans l'article précédent : C'est une cathode creuse refroidie par un bain d'hélium liquide généralement amené à la température de 1,8 °K par pompage. Cependant, pour la raie 7 065 Å, la qualité de la cellule photomultiplicatrice ne permettant pas une étude à très faible courant, nous avons dû nous contenter de refroidir la cathode à l'hydrogène liquide [4]. Nos échantillons de ^{3}He contenaient de 8 % à 20 % de ^{4}He ce qui complique les structures enregistrées et leur analyse, mais donne directement le déplacement isotopique.

2° Enregistrement des structures. — Le spectromètre a été décrit précédemment ([2]). Pour chaque structure hyperfine étudiée, l'utilisation de deux étalons de Fabry-Perot nous a permis de reproduire toutes les composantes à la fois à la résolution désirée. Il a suffit de choisir pour chaque raie le rapport d'épaisseurs de telle sorte que pour cette résolution l'intervalle entre ordres soit suffisamment grand pour éviter la superposition de composantes. L'emploi de l'étalon double entraîne la présence inévitable de ghosts ; la question a été traitée dans l'article cité ([2]).

Chaque fois que cela a été possible, nous avons choisi le rapport des épaisseurs de telle sorte que les ghosts n'apparaissent pas sur les composantes de la structure. Par exemple, pour la raie $\lambda = 5\,875$ Å nous avons adopté le rapport $l_2/l_1 = \Delta\sigma_1/\Delta\sigma_2 = 5{,}5$. Les ghosts du premier

([1]) Les valeurs de M. Hamermesh sont obtenues à partir de valeurs des intervalles de structure fine qui ne sont pas compatibles avec les valeurs expérimentales que nous avons publiées dans l'article précédent [1]. En outre, nous avons relevé une erreur de transcription dans les intensités 2 ^3P — ^3S et nous avons constaté que les règles de sommes ne sont pas suffisamment respectées dans les transitions $^3D \to {}^3P$. L'un de nous reprend ces calculs actuellement. Les résultats en seront publiés ultérieurement.

([2]) Colloque de spectroscopie interférentielle, Bellevue, septembre 1957. *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 366.

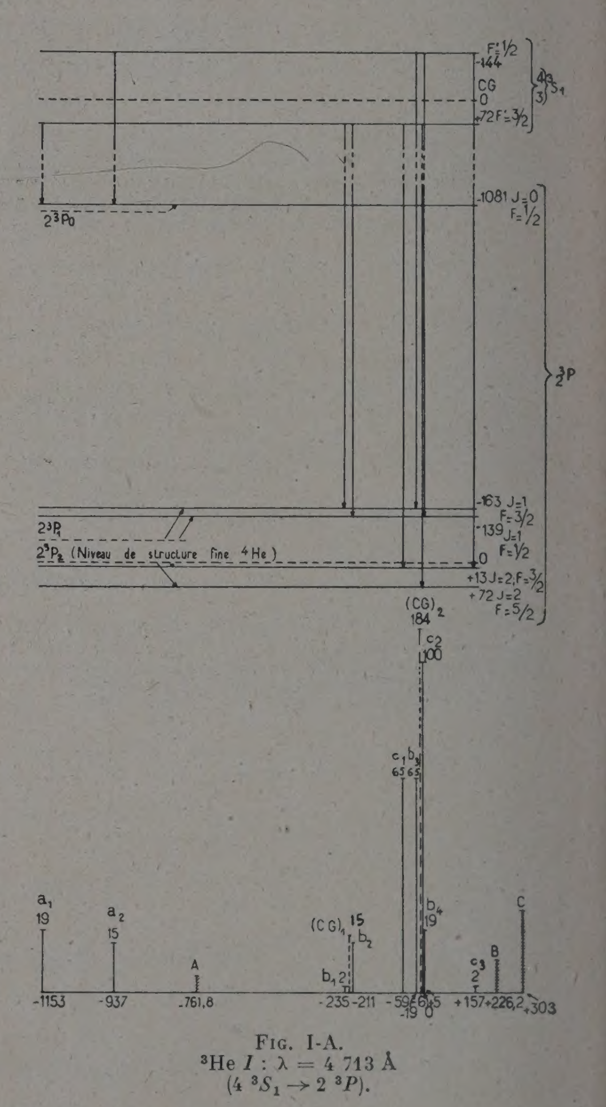


Fig. I-A.
^{3}He *I* : $\lambda = 4\,713$ Å
(4 $^3S_1 \to 2\,^3P$).

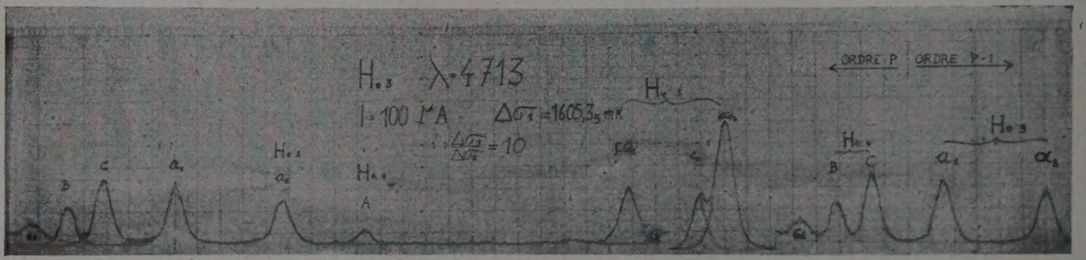


Fig. I-B. — Les composantes c_1 et (C. G.)$_2$ sont enregistrées avec une amplification du courant de cellule réduite au quart.

ordre apparaissent alors à $\pm \Delta\sigma_1/11$ du centre de la structure (avec l'intensité qui correspondrait au rapport d'épaisseur 11). Ils se trouvent donc dans l'intervalle spectral libre compris entre les composantes a_2 et β. Il n'a pas toujours été possible d'éviter la superposition d'une composante et d'un ghost. En fait, ils n'ont été réellement gênants que pour la raie 3 888 Å : La figure II-B qui représente la courbe obtenue en faisant une moyenne point par point de 7 enregistrements de la raie 3 888 Å en donne un exemple. Ces ghosts sont bien définis ; souvent mieux que la raie à laquelle ils se superposent car on les détermine avant chaque expérience à partir d'une raie de ^{198}Hg beaucoup plus intense que les raies de notre cathode creuse et qui donne par suite un enregistrement sans fluctuations. On choisit une raie du mercure assez voisine de celle de l'hélium pour que le pouvoir réflecteur des couches minces diélectriques qui recouvrent nos lames soit le même dans les deux cas. Cette détermination des ghosts permet de corriger l'enregistrement d'une structure. Les ghosts ont d'ailleurs une intensité très faible ([3]). Ceux par exemple qui se superposent aux composantes b_1 et b_3 de la raie 3 888 Å n'ont une intensité égale qu'à 1 % du signal principal : cette intensité est cependant égale à 20 % de celle de b_1 et 4 % de b_3.

Une certaine correction est donc nécessaire (surtout sur b_1) qui altère forcément la précision des mesures. C'est en partie ce qui explique nos marges d'erreurs relativement importantes pour cette raie ([4]). La précision des mesures pourrait être encore améliorée en utilisant pour un intervalle entre ordres donné des rapports d'épaisseur différents qui déplaceraient les ghosts, mais alors les mesures deviendraient extrêmement longues et coûteuses.

III. **Notations.** — Les composantes hyperfines sont désignées par la même lettre qui désigne la

([3]) L'étalon le moins épais est toujours équipé de miroirs hautement réfléchissants (7 couches diélectriques) ce qui lui confère un contraste élevé.

([4]) Nous verrons que la précision est aussi altérée par la nécessité d'utiliser des courants très faible dans la cathode ce qui limite le rapport signal-bruit, faute d'une intensité lumineuse suffisante.

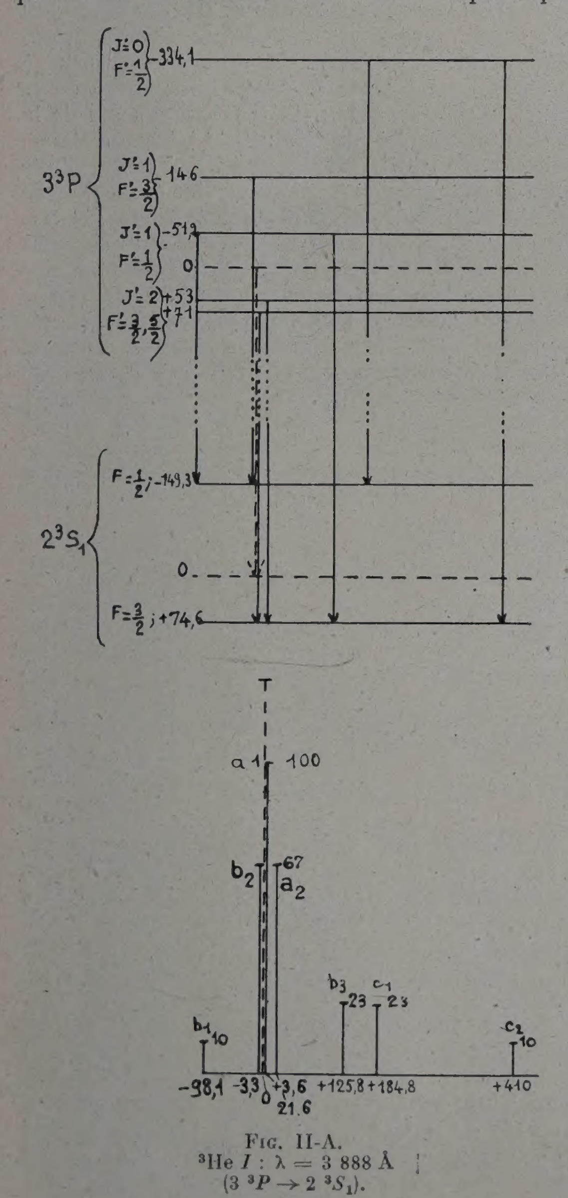


Fig. II-A.
³He I : λ = 3 888 Å
(3 ³P → 2 ³S₁).

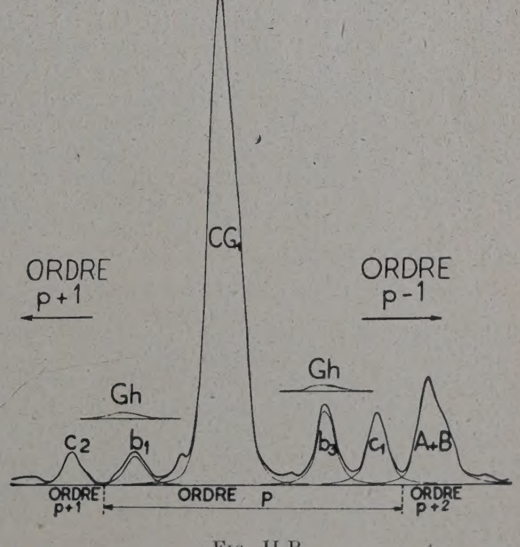


Fig. II-B.
$\lambda = 3\ 888$ Å $\quad \Delta\sigma_1 = 581{,}3$ mK
$3\ ^3P \to 2\ ^3S \quad \dfrac{\Delta\sigma_1}{\Delta\sigma_2} = 5.$

composante de structure fine de ^{4}He correspondante. Chaque lettre caractérise donc un groupe de transitions $J' \rightarrow J$. Ces lettres portent en indice un numéro d'ordre croissant vers les grands σ qui achève l'identification des composantes hyperfines de chaque transition $F' \rightarrow F$ du groupe $J' \rightarrow J$.

Les raies 5 875 Å et 4 471 Å

(transitions ^3D — ^3P)

ont deux composantes hyperfines qui échappent à cette notation. Ce sont les composantes

$^3D_{2,3/2}$ — $^3P_{0,1/2}$ et $^3D_{3,5/2}$ — $^3P_{1,3/2}$ $(\Delta J = 2)$

qui n'ont pas d'équivalent en structure fine. Elles sont désignées respectivement par α et β. Pour plus de clarté, les composantes de ^{4}He apparaissant dans nos enregistrements et reproduites sur nos schémas sont désignées par des lettres majuscules. Chaque fois qu'un groupe de composantes n'est pas résolu, la raie résultante est désignée par son centre de gravité. C'est le (C. G.) expérimental dans les enregistrements et le (C. G.) théorique dans les schémas de structure. Ces (C. G.) sont numérotés dans un ordre croissant vers les grands σ ; leur composition exacte est donnée dans le texte (sous les tableaux et dans les chémas de structure).

IV. **Présentation des résultats.** — 1° Structure hyperfine de ^{3}He. — Nous avons repéré la position de chaque composante par rapport à la composante la mieux définie. Par exemple, pour la raie 4 713 Å, nous avons pris a_1 pour origine. Tout écart particulier (C. G.)$_1$ — c_1 ou c_1 — (C. G.)$_2$ par exemple peut s'obtenir par différence des intervalles a_1 — (C. G.)$_1$, a_1 — c_1 et a_1 — (C. G.)$_2$. Cependant, chaque écart tel que (C. G.)$_1$ — c_1 ou c_1 — (C. G.)$_2$ a fait l'objet de mesures spéciales, donc l'erreur absolue sur chacun d'eux est inférieure à la somme des erreurs absolues des intervalles rapportés à a_1. On peut admettre qu'elle est seulement égale à la plus forte erreur absolue des deux intervalles entrant dans la différence. Ainsi, pour la raie 4 713 Å : a_1 — (C. G.)$_1$ $= 940{,}5 \pm 3$ mK et $a_1 - c_1 = 1\,089 \pm 4$ mK. La mesure directe de (C. G.)$_1$ — c_1 donne

(C. G.)$_1$ — c_1 $= 150{,}5 \pm 4$ mK.

Connaissant la position d'un (C. G.) particulier, la position d'une composante particulière de la raie non résolue qu'il représente s'obtient en ajoutant à la position expérimentale de (C. G.) la valeur algébrique *théorique* de l'écart de (C. G.) à cette composante. Cette valeur théorique est calculée d'après la structure théorique du groupe des composantes non résolues. *C'est une correction toujours faible.*

Les composantes non résolues dont la position a été déterminée au moyen de telles corrections figurent dans nos tableaux avec une marge d'erreur suivie d'un astérisque qui signifie que cette précision n'est donnée que « sous réserve de la légitimité d'une faible correction calculée ».

Les intensités relatives ont été mesurées au planimètre. La nature des structures se prête mal à une détermination précise des intensités. Des composantes faibles apparaissent au voisinage d'un groupe de raies intenses mal résolues et la nécessité d'employer de très faibles courants dans la source conduit à des enregistrements fluctuants. La précision n'est généralement que de l'ordre de 10 % sur les intensités relatives.

2° Déplacement isotopique ^{4}He — ^{3}He. — Il y a deux façons de déterminer l'écart isotopique ΔT(^{4}He — ^{3}He) : la première consiste à mesurer l'écart entre le centre de gravité de la structure fine de ^{4}He : (C. G.) ^{4}He et celui de la structure hyperfine de ^{3}He : (C. G.) ^{3}He. La détermination de (C. G.) ^{4}He est précise, à partir d'une seule composante de la structure fine étant donnée la précision de nos résultats antérieurs [1]. La détermination de (C. G.) ^{3}He est malheureusement bien moins bonne faute de précision dans la mesure des intensités. Les valeurs obtenues par cette méthode figurent entre parenthèses dans nos tableaux. L'autre méthode consiste à mesurer l'écart entre la composante fine $J'_{\max} \rightarrow J_{\max}$ de ^{4}He et la composante $F'_{\max} \rightarrow F_{\max}$ de ^{3}He. Cet écart est égal à ΔT(^{3}He — ^{4}He). En effet le niveau hyperfin $F_{\max}$ n'est pas perturbé. Son écart au niveau $J_{\max}$ dont il est issu est donc donné par la relation :

$$\Delta T(J_{\max} - F_{\max}) = A_{I,J_{\max}} \frac{F_{\max}(F_{\max}+1) - I(I+1) - J_{\max}(J_{\max}+1)}{2}.$$

Mais $J_{\max} = L + 1$ et $F_{\max} = J_{\max} + I$ et, d'autre part, $A_{I,J_{\max}} = A_{I,L+1} \approx \dfrac{A(\infty\,^3S)}{L+1}$ si bien que, en définitive, on aura, quel que soit L la relation suivante :

$$\Delta T(F_{\max} - J_{\max}) \approx A(\infty\,^3S).I = \frac{A(\infty\,^3S)}{2}.$$

Par conséquent, pour tous les niveaux $n\,^3P$, $n\,^3D$, ... (ou $n\,^3S$ pourvu que n soit suffisamment grand pour que $A(n\,^3S) \approx A(\infty\,^3S)$) l'écart est toujours le même. Donc si le déplacement isotopique ΔT(^{4}He — ^{3}He) était nul, les transitions $J'_{\max} \rightarrow J_{\max}$ de ^{4}He seraient confondues avec les transitions correspondantes $F'_{\max} \rightarrow F_{\max}$ de ^{3}He. Il faudrait toutefois, pour les transitions $^3P \rightarrow n\,^3S$, que n soit assez grand. C'est toujours le cas pratiquement, sauf pour 3 888 Å ($3\,^3P \rightarrow 2\,^3S$) pour laquelle on appliquera une correction supplémentaire de 3,6 mK à la mesure de l'écart des raies a_1 — A pour obtenir ΔT(^{4}He — ^{3}He) — (*fig. II-A*). Dans nos schémas de structure nous avons repro-

TABLEAUX I

INTERVALLES	$a_1 a_2$	$a_1 b_2$	a_1(C. G.)$_1$	$a_1 c_1$	a_1(C. G.)$_2$	$a_1 c_2$	$a_1 C$	$c_2 C$
4 713 Expérimentales	215,5 ± 2	940,5 ± 3*	938,5 ± 3	1 089 ± 4	1 146 ± 2	1 152 ± 2*	1 455 ± 2	303 ± 3*
7 065 Expérimentales	219 ± 3	939 ± 4*	937 ± 4				1 130 ± 4	— 22 ± 5*
Théoriques (F. T. H. B.)	216	942	940	1 094	1 142	1 153		

NIVEAUX	$3\ ^3S_{1/2-3/2}$	$4\ ^3S_{1/2-3/2}$	$2\ ^3P_{0,1/2-1,1/2}$	$2\ ^3P_{1,1/2-2,3/2}$	$2\ ^3P_{2,3/2-2,5/2}$	$\Delta T(^4He - {}^3He)$ 4 713 Å	$\Delta T(^4He - {}^3He)$ 7 065 Å
Expérimentaux	219 ± 3	215,5 ± 2	938,5 ± 4*	150,5 ± 5*	63 ± 6*	— 303 ± 3* (— 308)	+ 22 ± 5*
Théoriques (F. T. H. B.)	216	216	942	152	59	— 386	— 69

INTENSITÉS RELATIVES	a_1	a_2	(C. G.)$_1$	c_1	(C. G.)$_2$
Mesurées	10,5 ± 1	8 ± 1	9,5 ± 2	32 ± 5	100
Théoriques (F. T. B. H.)	10,3	8,15	(9,2) (5)	35,3	100

(C. G.)$_1$ = $b_1 + b_2$ et (C. G.)$_2$ = $b_3 + c_2 + b_4$
raies : λλ = 4 713 Å($4\ ^3S \to 2\ ^3P$) et 7 065 Å ($3\ ^3S \to 2\ ^3P$)

(5) F. T. B. H. donnent $b_2 = 19$. Nous pensons que leur calcul a donné en réalité $b_2 = 15$ et que la valeur 19 provient d'une erreur de transcription. La valeur (C. G.)$_1$ = 9,2 s'obtient en prenant $b_2 = 15$. Avec $b_2 = 19$ on aurait : (C. G.)$_1$ = 11,4.

duit les composantes de ^4He à leur position expérimentale (composantes hachurées).

V. **Résultats.** — 1° RAIE 4 713 Å ($4\ ^3S \to 2\ ^3P$). — Pour cette raie, le rapport d'épaisseur des deux étalons était $l_2/l_1 = 10$ et l'intervalle entre ordres : $\Delta\sigma_1 = 10\,\Delta\sigma_2 = 1\,605{,}3$ mK. L'intensité du courant dans la cathode a été fixée à diverses valeurs comprises entre $I = 100$ μA et 350 μA pour une tension aux bornes de l'ordre de 200 volts. La figure I-A reproduit les schémas de niveaux et de structure hyperfine théoriques. Cette figure est également valable pour la raie 7 065 Å sauf en ce qui concerne la position de ^4He.

La figure I-B reproduit un enregistrement obtenu avec un courant de 100 μA.

Les tableaux I donnent nos résultats sur 4 713 Å en même temps que nos résultats sur 7 065 Å.

2° RAIE 7 065 Å ($3\ ^3S \to 2\ ^3P$). — En raison de la faible sensibilité des cellules dans cette région, la source n'était refroidie qu'à l'hydrogène liquide et le courant dans la cathode atteignait $I = 6$ mA. Les épaisseurs des étalons étaient dans le rapport 5 et $\Delta\sigma_1 = 5.\ \Delta\sigma_2 = 629{,}8$ mK.

Les composantes a_1 et a_2 bien isolées ont permis une détermination correcte de l'écart $3\ ^3S_{1/2-3/2}$. Malheureusement les composantes intenses B et C de ^4He se superposent aux composantes intenses mal résolues de ^3He et rendent impossible toute autre détermination que celle de a_1 et a_2 qui sont donc les seules à figurer au tableau. Le déplacement isotopique a été mesuré en substituant un ordre sur deux une cathode à ^4He à la cathode à ^3He au cours des enregistrements. Des mesures de contrôle ont été faites sur A dans l'enregistrement normal mais elles sont moins précises en raison de la faible intensité de A. Les composantes A, B et C ont été repérées par rapport à a_1 et a_2 ; ces mesures ont été rapportées à c_2 au moyen des valeurs du niveau $2\ ^3P$ établies à partir de la raie 4 713 Å.

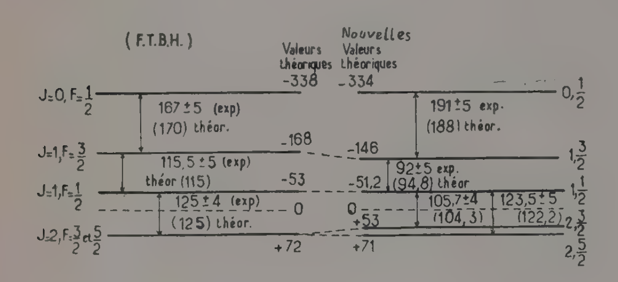
3° RAIE 3 888 Å ($3\ ^3P \to 2\ ^3S$). — Pour éviter une autoabsorption gênante, il a fallu opérer avec des courants très faibles (de 30 μA à 100 μA). La résolution est alors bonne et seules les composantes centrales ne sont pas résolues ; mais le rapport signal/bruit n'est pas très satisfaisant. Les meilleures mesures ont été faites sur une figure obtenue en faisant une moyenne point par point (450 points) de 7 enregistrements (*fig. II-B*). Le rapport des épaisseurs d'étalons était égal à 5 et

$$\Delta\sigma_1 = 5\ \Delta\sigma_2 = 581{,}3 \text{ mK}.$$

Nos résultats sont reproduits tableaux II.

Nous avons calculé la structure théorique

du niveau $3\ ^3P$ à partir des valeurs de structure fine publiées récemment [1] et en prenant $A(\infty\ ^3S) = -142$ mK. La structure obtenue diffère sensiblement de celle publiée par (F. T. B. H.) [2]. La structure hyperfine de la raie 3 888 Å n'est pas modifiée de manière observable : Les composantes a_2 et b_2 d'intensités égales se permutent sensiblement dans la structure non résolue : (C. G.)$_1$.



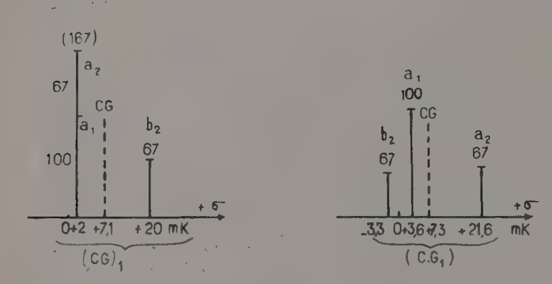


Fig. II-C.

L'interprétation des mesures est cependant différente. Nous avons reproduit figure II-C côte à côte la structure théorique que nous proposons et celle donnée par (F. T. B. H.) et reproduit les valeurs expérimentales des écarts de niveaux déduits de nos mesures suivant les deux interprétations.

4° Raie 5 875 Å ($3\ ^3D \rightarrow 2\ ^3P$). — La figure III-B reproduit un enregistrement obtenu avec $I = 500$ μA. Les épaisseurs des étalons étaient

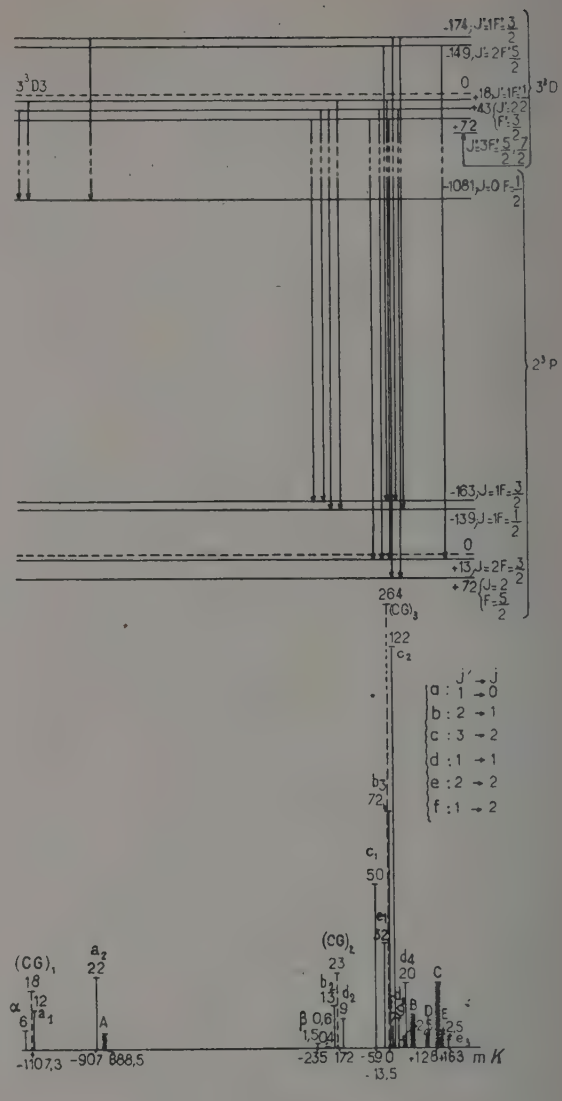


Fig. III-A.
^{3}He I : λ = 5 875 Å
($3\ ^3D \rightarrow 2\ ^3P$).

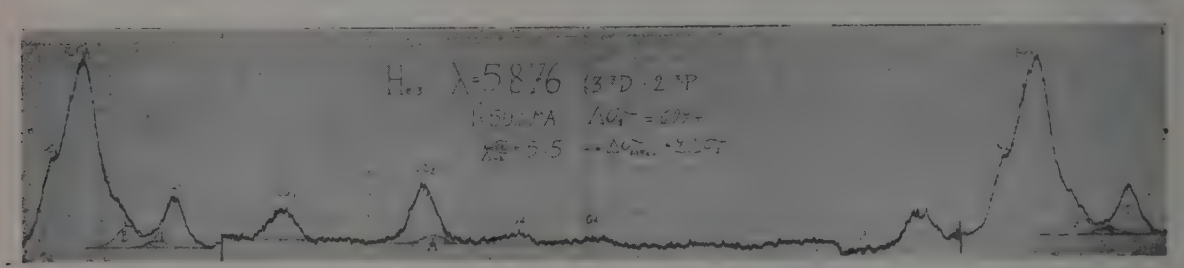


Fig. III-B. — Les composantes c_1 et (C. G.)$_1$ sont enregistrées avec une amplification du courant de cellule réduite de moitié.

TABLEAUX II

INTERVALLES	$(C.\ G.)_1\ c_2$	$(C.\ G.)_1\ c_1$	$(C.\ G.)_1\ b_3$	$(C.\ G.)_1\ b_1$	$(C.\ G.)_1\ a_1$	$(C.\ G.)_1\ a_2$	$(C.\ G.)_1\ (A + B)$	$(C.\ G.)_1\ A$
Mesurées	405 ± 4	180 ± 3	120 ± 3	$102{,}_5$ ± 4	$-4{,}_5$ ± 3	13 ± 4	1 406 ± 4	1 398 ± 4
Théoriques (B. C. J.)	403	177,5	118,5	$-105{,}_5$	$-3{,}_7$	$14{,}_3$		

NIVEAUX	$2\ ^3S_{1,1/2-1,3/2}$	$3\ ^3P_{0,1/2-1,1/2}$	$3\ ^3P_{1,3/2-1,1/2}$	$3\ ^3P_{1,1/2-2,3/2}$	$3\ ^3P_{1,1/2-2,5/2}$	$\Delta T(^4\mathrm{He} - {}^3\mathrm{He})$
Expérimentaux	224 ± 4 (6)	284 ± 5	92 ± 5*	$105{,}_7$ ± 4*	$123{,}_5$ ± 5*	— 1 405 ± 5* (— 1 405)
Théoriques (B. C. J.)	222 (F. T. B. H.)	283	94,8	104,3	$122{,}_2$	— 1 318 (F. T. B. H.)

INTENSITÉS	b_1	b_3	c_1	c_2	$b_2\ a_1$	a_2	$(C.\ G.)_1$
Mesurées	4 ± 0,5	10 ± 1	10 ± 0,5	4 ± 0,7	65 ± 10	35 ± 10	100
Théoriques	4,25	9,8	9,8	4,25	71,5	28,5	100

$$(C.\ G.)_1 = b_2 + a_1 + a_2$$

raie : $\lambda = 3\ 888$ Å ($3\ ^3P \rightarrow 2\ ^3S$).

(6) WEINREICH et HUGHES, [5] ont mesuré cet écart par radio fréquence et trouvé :

$$2^3S_{1,2\rightarrow 3/2} = 6\ 739{,}71 \pm 0{,}05 \text{ Mc.}$$

Soit 224,81 ± 0,002 mK, résultat en bon accord avec le nôtre.

dans le rapport 5,5 et l'intervalle entre ordres dans l'enregistrement était

$$\Delta\sigma = 2\ \Delta\sigma_1 = 11\ \Delta\sigma_2 = 1\ 398{,}8 \text{ mK.}$$

Nos résultats sont reproduits tableaux III.

TABLEAUX III

INTERVALLES	$(C.G.)_1\ a_2$	$(C.G.)_1\ (C.G.)_2$	$(C.G.)_1\ \beta$	$(C.G.)_1\ c_1$	$(C.G.)_1\ (C.G.)_3$	$(C.G.)_1\ (C.G.)_4$	$(C.G.)_1\ c^2$	$(C.G.)_1\ C$
Expérimentaux	$205{,}_5$ ± 2	936 ± 2	865 ± 6	1 058 ± 6	1 097 ± 1,5	∼ 1 105	1 100 ± 3*	1 238,5 ± 2
Théoriques (F. T. B. H.)	200	935	872	1 048	1 093,5	1 100	1 107	

NIVEAUX	$3\ ^3D_{1,3/2-1,1/2}$	$3\ ^3D_{1,3/2-3,5/2}$	$\Delta T(^4\mathrm{He} - {}^3\mathrm{He})$
Expérimentaux	197,5 ± 2*	242 ± 10*	— 128* (— 126,5)
Théoriques (F. T. B. H.)	192	246	— 198

INTENSITÉS	$(C.\ G.)_3$	$(C.\ G.)_4$	c_1	$(C.\ G.)_2$	β	a_2	a_1
Mesurées	100	82 ± 6	18 ± 3	97 ± 2	2 ± 1	6,8 ± 0,5	6 ± 0,5
Théoriques (F. T. H. B.)	100	84	15,9	11,45	0,48	7	5,7

Raie : $\lambda = 5\ 875$ Å

$$(C.\ G.)_1 = \alpha + a_1\ ; \quad (C.\ G.)_2 = b_2 + d_1 + d_2\ ; \quad (C.\ G.)_3 = c_1 + e_1 + b_3 + f + c_2 + d_3 + e_2 + d_4$$

$$(C.\ G.)_4 = e_1 + b_3 + f + c_2 + d_3 + e_2 + d_4$$

La valeur de $3\ ^3D_{1,3/2-3,5/2}$ est déduite des écarts $a_2\ \beta$, $a_2\ c_1$, $a_2\ c_2$ par moyenne pondérée.

TABLEAUX IV

INTERVALLES	(C. G.)$_1$ a_2	a_2(C. G.)$_2$	a_2(C. G.)$_3$	a_2 A	(C. G.)$_3$ C
Expérimentaux	205 ± 5	731 ± 5	907,5 ± 4	249 ± 4	386 ± 4
Théoriques (F. T. B. H.)	210	728	909		

INTERVALLES	$4\,^3D_{1,1/2}$—$4\,^3D_{1,3/2}$	$T(^4\text{He} - {}^3\text{He})$
Expérimentaux	∼ 202*	— 366 ± 5*
Théoriques (F. T. B. H.)	207	— 437

INTENSITÉS	(C. G.)$_1$	a_2	(C. G.)$_2$	(C. G.)$_3$
Mesurées	8,5 ± 1,5	6,4 ± 1	9 ± 1,5	100
Théoriques (F. T. B. H.)	6	6	6,7	100

Raie : $\lambda = 4\,471$ Å

$(C.\,G.)_1 = \alpha + a_1$; $(C.\,G.)_2 = a + b_2 + d_1 + d_2$; $(C.\,G.)_3 = c_1 + e_1 + b_3 + f + c_2 + d_3 + e_2 + d_4$

5° RAIE 4 471 Å ($4\,^3D \rightarrow 2\,^3P$). — Cette raie a été étudiée avec la même combinaison d'étalons que la raie $\lambda = 4\,713$ Å. Le courant était de 350 µA Les transitions pour cette raie sont les mêmes que pour 5 875 Å, mais les intensités théoriques correspondantes sont parfois différentes. La figure IV-A reproduit les structures théoriques du niveau $4\,^3D$ et de la raie.

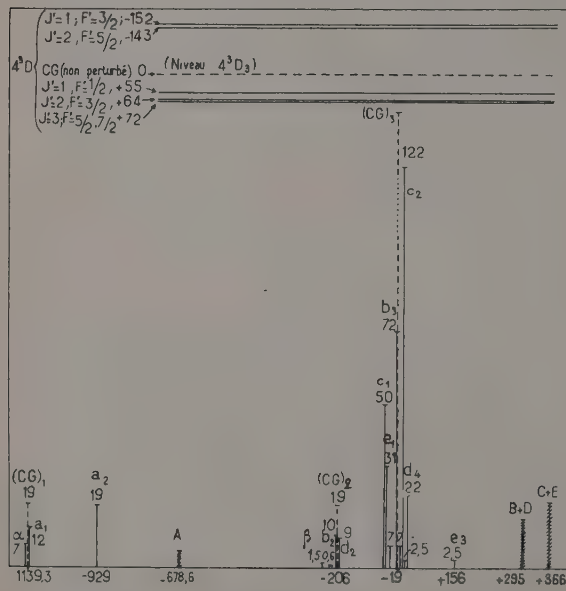


FIG. IV-A. — ^{3}He I : $\lambda = 4\,471$ Å ($4\,^3D \rightarrow 2\,^3P$).

L'hélium 3 nous a été fourni par le Laboratoire National d'Oak Ridge (Isotope Division, U. S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tennessee) et nous tenons à exprimer ici nos remerciements aux organismes américains qui nous ont procuré ces échantillons.

Manuscrit reçu le 24 février 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BROCHARD (J.), CHABBAL (R.), CHANTREL (H.), et JACQUINOT (P.) *J. Physique Rad.* 1957, **18,** 596 et *J. Physique Rad.* 1952, **13,** 433.
[2] FRED (M.), TOMKINS (F. S.), BRODY (J. K.) et HAMERMESH (M.) *Phys. Rev.* 1951, **82,** (3), 406.
[3] GÜTTINGER (P.) et PAULI (W.) *Z. Physik* 1931, **67,** 743.
[4] BROCHARD (J.), CHABBAL (R.), CHANTREL (H.) et JACQUINOT (P.), *C. R. Acad. Sc.* 1955, **241,** 955.
[5] WEINREICH (G.), et HUGUES (V. W.). *Phys. Rev.* 1954, **95,** (6), 1451.
[6] CHANTREL (H.), *J. Physique Rad.* 1958, **19,** 366.

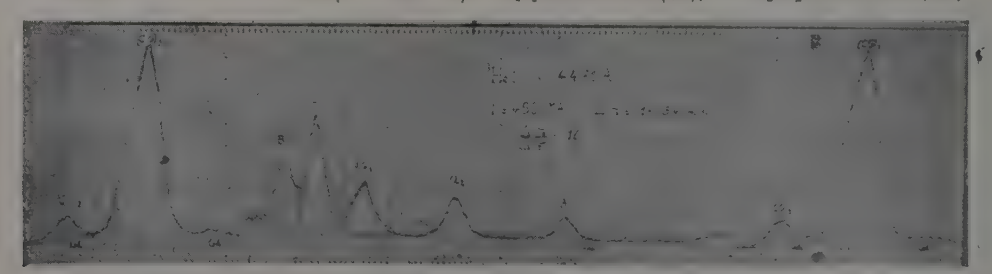


FIG. IV-B. — Les composantes c_1 et (C. G.)$_3$ sont enregistrées avec une amplification du courant de cellule réduite de moitié.

PIÉZOÉLECTRICITÉ
CALCUL DES VITESSES DE PROPAGATION

Par M. HENRI PAILLOUX,
Faculté des Sciences de Caen.

Résumé. — Étude mathématique des variations dans le temps et l'espace des tensions élastiques, des champs électrique et magnétique, de la polarisation dans un milieu piézoélectrique très général, mais homogène, lorsqu'on introduit les équations de Maxwell qui apportent un couplage. Étude des vibrations planes, dont la superposition donne l'état vibratoire le plus général. Calcul des 6 vitesses de propagation, elles ne dépendent que de la direction choisie et non des conditions aux limites. On constate que le couplage piézoélectrique a un effet du second ordre sur la valeur des vitesses, et que pour des coefficients piézoélectriques petits, on peut étudier séparément les oscillations mécaniques et électriques.

Abstract. — A mathematical study of the space and time variations of elastic strains, electric and magnetic fields, and polarization, in a general type of medium, piezoelectric but homogeneous, introducing Maxwell's relations, which give a coupling. Plane waves, whose superposition gives the most general state of vibration, are studied. The six velocities are calculated; they depend only on the direction of propagation, and not on the conditions at the limits. Its appears that the piezoelectric coupling has a second-order effect on the velocities, and that, when piezoelectric coefficients are small, mechanical and electrical oscillations may be studied separately.

L'étude suivante des milieux piézoélectriques, qui tient compte des équations de Maxwell sous des hypothèses assez larges, m'a été suggérée par la lecture des travaux de M. Cotte. J'ai vu là une application pour une méthode de calcul exposée dans d'autres publications.

Les milieux piézoélectriques sont caractérisés par un couplage entre les grandeurs élastiques et les grandeurs électriques. Tout champ électrique produit une déformation élastique, et toute tension élastique fait apparaître une polarisation électrique. Les effets sont supposés linéaires, et entre les composantes Θ_i des tensions, P_α de la polarisation d'une part, et les composantes ξ_i de la déformation et E_α du champ électrique d'autre part, nous admettons les relations

$$\Theta_i = c_{ij}\,\xi_j - K_{\alpha i}\,E_\alpha, \qquad P_\alpha = K_{\alpha i}\,\xi_i + \chi_{\alpha\beta}\,E_\beta.$$

les indices latins varient de 1 à 6, les indices grecs prennent les valeurs 1, 2, 3. Les signes de sommations relatifs à un indice répété deux fois sont supprimés. Les $c_{ij} = c_{ji}$ sont les constantes élastiques pour un champ électrique nul, les $K_{\alpha i}$ sont les constantes piézoélectriques, les $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$ sont les constantes diélectriques pour une déformation nulle. Les unités sont celles du système Giorgi rationalisé.

Introduisons les opérateurs différentiel X_α, T qui sont les dérivations en x_α et t. Les composantes de la déformation, avec ces notations, peuvent s'écrire

$$\xi_1 = X_1 u_1, \quad \xi_2 = X_2 u_2, \quad \xi_3 = X_3 u_3,$$
$$\xi_4 = X_3 u_2 + X_2 u_3, \quad \xi_5 = X_1 u_3 + X_3 u_1,$$
$$\xi_6 = X_2 u_1 + X_1 u_2$$

en fonction des composantes u_α du déplacement.

Nous en déduisons immédiatement les composantes des tensions :

$$\begin{aligned}\Theta_i = {} & (c_{i1} X_1 + c_{i6} X_2 + c_{i5} X_3)\,u_1 \\ & + (c_{i6} X_1 + c_{i2} X_2 + c_{i4} X_3)\,u_2 \\ & + (c_{i5} X_1 + c_{i4} X_2 + c_{i3} X_3)\,u_3 \\ & - (K_{1i} E_1 + K_{2i} E_2 + K_{3i} E_3),\end{aligned}$$

et les composantes de la polarisation :

$$\begin{aligned}P_\alpha = {} & (K_{\alpha 1} X_1 + K_{\alpha 6} X_2 + K_{\alpha 5} X_3)\,u_1 \\ & + (K_{\alpha 6} X_1 + K_{\alpha 2} X_2 + K_{\alpha 4} X_3)\,u_2 \\ & + (K_{\alpha 5} X_1 + K_{\alpha 4} X_2 + K_{\alpha 3} X_3)\,u_3 + \chi_{\alpha\beta} E_\beta.\end{aligned}$$

Rappelons maintenant les équations de la dynamique des milieux élastiques, en l'absence de forces extérieures (supposées négligeables) :

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial \Theta_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \Theta_6}{\partial x_2} + \frac{\partial \Theta_5}{\partial x_3}$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = \frac{\partial \Theta_6}{\partial x_1} + \frac{\partial \Theta_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \Theta_4}{\partial x_3}$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = \frac{\partial \Theta_5}{\partial x_1} + \frac{\partial \Theta_4}{\partial x_2} + \frac{\partial \Theta_3}{\partial x_3}.$$

Introduisons dans ces équations les composantes u_α du déplacement et E_α du champ électrique. On parvient alors aux trois équations suivantes qui relient le déplacement au champ électrique :

$$(\Omega_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}\rho T^2)\,u_\alpha = L_{\alpha\beta}\,E_\alpha. \quad \left(\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0 \text{ si } \alpha \neq \beta \\ 1 \text{ si } \alpha = \beta \end{cases}\right). \tag{I}$$

Les $\Omega_{\alpha\beta}$ sont des polynômes homogènes, du

second degré par rapport aux X_α, ayant les valeurs suivantes

$$\Omega_{11} = c_{11} X_1^2 + c_{66} X_2^2 + c_{55} X_3^2 + 2c_{65} X_2 X_3 + 2c_{51} X_3 X_1 + 2c_{16} X_1 X_2$$

$$\Omega_{22} = c_{66} X_1^2 + c_{22} X_2^2 + c_{44} X_3^2 + 2c_{24} X_2 X_3 + 2c_{46} X_3 X_1 + 2c_{62} X_1 X_2$$

$$\Omega_{33} = c_{55} X_1^2 + c_{44} X_2^2 + c_{33} X_3^2 + 2c_{43} X_2 X_3 + 2c_{35} X_3 X_1 + 2c_{54} X_1 X_2$$

$$\Omega_{23} = \Omega_{32} = c_{65} X_1^2 + c_{24} X_2^2 + c_{43} X_3^2 + (c_{23} + c_{44}) X_2 X_3 + (c_{45} + c_{63}) X_3 X_1 + (c_{64} + c_{25}) X_1 X_2$$

$$\Omega_{31} = \Omega_{13} = c_{51} X_1^2 + c_{46} X_2^2 + c_{35} X_3^2 + (c_{45} + c_{36}) X_2 X_3 + (c_{31} + c_{55}) X_3 X_1 + (c_{56} + c_{41}) X_1 X_2$$

$$\Omega_{12} = \Omega_{21} = c_{16} X_1^2 + c_{62} X_2^2 + c_{54} X_3^2 + (c_{64} + c_{25}) X_2 X_3 + (c_{56} + c_{14}) X_3 X_1 + (c_{12} + c_{66}) X_1 X_2.$$

Les $L_{\alpha\beta}$ sont homogènes et du premier degré. Voici leur expression

$$L_{11} = K_{11} X_1 + K_{16} X_2 + K_{15} X_3$$
$$L_{21} = K_{16} X_1 + K_{12} X_2 + K_{14} X_3$$
$$L_{31} = K_{15} X_1 + K_{14} X_2 + K_{13} X_3$$

$$L_{12} = K_{21} X_1 + K_{26} X_2 + K_{25} X_3$$
$$L_{22} = K_{26} X_1 + K_{22} X_2 + K_{24} X_3$$
$$L_{32} = K_{25} X_1 + K_{24} X_2 + K_{23} X_3$$

$$L_{13} = K_{31} X_1 + K_{36} X_2 + K_{35} X_3$$
$$L_{23} = K_{36} X_1 + K_{32} X_2 + K_{34} X_3$$
$$L_{33} = K_{35} X_1 + K_{34} X_2 + K_{33} X_3.$$

Nous allons maintenant utiliser les équations de Maxwell. Rappelons leur forme vectorielle :

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \qquad \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},$$

avec

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \qquad \mathbf{B} = \mu_0 [\mu] \mathbf{H}.$$

$[\mu]$ désigne le tenseur perméabilité. ε_0 et μ_0 sont deux constantes universelles telles que

$$c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}.$$

La première équation de Maxwell donne en projection sur le premier axe

$$X_2 H_3 - X_3 H_2 = T(\varepsilon_0 E_1 + 4\pi P_1).$$

Or si nous introduisons systématiquement les $L_{\alpha\beta}$, nous avons comme composantes de la polarisation

$$P_\alpha = L_{\alpha\beta} u_\beta + \chi_{\alpha\beta} E_\beta.$$

Nous parvenons ainsi au système (II) :

$$\text{(II)}$$
$$X_2 H_3 - X_3 H_2 = T[4\pi L_{1\alpha} u_\alpha + (\varepsilon_0 \delta_{1\alpha} + 4\pi \chi_{1\alpha}) E_\alpha]$$
$$X_3 H_1 - X_1 H_3 = T[4\pi L_{2\alpha} u_\alpha + (\varepsilon_0 \delta_{2\alpha} + 4\pi \chi_{2\alpha}) E_\alpha]$$
$$X_1 H_2 - X_2 H_1 = T[4\pi L_{3\alpha} u_\alpha + (\varepsilon_0 \delta_{3\alpha} + 4\pi \chi_{3\alpha}) E_\alpha]$$

Pour transformer la seconde équation de Maxwell, introduisons $[\nu]$ matrice inverse de $[\mu]$, en admettant qu'elle existe.

L'introduction de $[\nu]$ permet d'écrire

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} [\nu] \mathbf{B}.$$

De la seconde équation de Maxwell nous déduisons

$$[\nu] \text{ rot } \mathbf{E} = -[\nu] T\mathbf{B} = -T[\nu] \mathbf{B} = -\mu_0 T\mathbf{H}.$$

Cette remarque nous permet d'écrire le système (III) entre **H** et **E**.

$$-\mu_0 TH_1 = (\nu_{12} X_3 - \nu_{13} X_2) E_1 + (\nu_{13} X_1 - \nu_{11} X_3) E_2 + (\nu_{11} X_2 - \nu_{12} X_1) E_3 \qquad \text{(III)}$$

$$-\mu_0 TH_2 = (\nu_{22} X_3 - \nu_{23} C_2) E_1 + (\nu_{23} X_1 - \nu_{21} X_3) E_2 + (\nu_{21} X_2 - \nu_{22} X_1) E_3$$

$$-\mu_0 TH_3 = (\nu_{32} X_3 - \nu_{33} X_2) E_2 + (\nu_{33} X_1 - \nu_{31} X_3) E_2 + (\nu_{31} X_2 - \nu_{32} X_1) E_3.$$

Reprenons le système (II) après avoir multiplié les deux membres par $\mu_0 T$, et portons dans ce système les dérivées de TH_α par rapport à x_β dont nous avons besoin, après les avoir tirées du système (III). On parvient alors au système (IV) :

$$4\pi\mu_0 T^2 L_{\alpha\beta} u_\beta + [(\varepsilon_0 \delta_{\alpha\beta} + 4\pi\chi_{\alpha\beta}) \mu_0 T^2 - \Pi_{\alpha\beta}] E_\beta = 0. \qquad \text{(IV)}$$

Nous avons employé les notations suivantes :

$$\Pi_{11} = \nu_{33} X_2^2 + \nu_{22} X_3^2 - (\nu_{23} + \nu_{32}) X_2 X_3$$
$$\Pi_{12} = -\nu_{21} X_3^2 + \nu_{31} X_2 X_3 + \nu_{23} X_3 X_1 - \nu_{33} X_1 X_2$$
$$\Pi_{13} = -\nu_{31} X_2^2 + \nu_{21} X_2 X_3 - \nu_{22} X_3 X_1 + \nu_{32} X_1 X_2$$
$$\Pi_{21} = -\nu_{12} X_3^2 + \nu_{13} X_2 X_3 + \nu_{32} X_3 X_1 - \nu_{33} X_1 X_2$$
$$\Pi_{22} = \nu_{11} X_3^2 + \nu_{33} X_1^2 - (\nu_{31} + \nu_{13}) X_3 X_1$$
$$\Pi_{23} = -\nu_{32} X_1^2 - \nu_{11} X_2 X_3 + \nu_{12} X_3 X_1 + \nu_{31} X_1 X_2$$
$$\Pi_{31} = -\nu_{13} X_2^2 + \nu_{12} X_2 X_3 - \nu_{22} X_3 X_1 + \nu_{23} X_1 X_2$$
$$\Pi_{32} = -\nu_{23} X_1^2 - \nu_{11} X_2 X_3 + \nu_{21} X_3 X_1 + \nu_{13} X_1 X_2$$
$$\Pi_{33} = \nu_{22} X_1^2 + \nu_{11} X^2 - (\nu_{21} + \nu_{12}) X_1 X_2.$$

Actuellement, nous disposons des systèmes (I) et (IV) formant 6 équations pour les 6 fonctions inconnues u_α et E_α. Ces 6 quantités étant supposées connues, le système (III) fournit les H_α par une intégration en t. Il s'introduit trois fonctions arbitraires des x_χ que la connaissance de H_α à l'instant initial permet de déterminer. Il en résulte immédiatement la connaissance de **B**, de la polarisation et des tensions. Les deux systèmes d'équations aux dérivées partielles (I) et (IV) étant homogènes et à coefficients constants, nous sommes dans le cas où il existe une propagation par ondes planes ; de plus la vitesse de propagation ne dépend que de la direction choisie. Si on pose en effet,

$$\varphi = \exp (a_\alpha x_\alpha + ht),$$

les a_α et h étant des constantes, il existe des systèmes de solutions particulières qui sont de la forme

$$u_\alpha = A_\alpha \varphi, \qquad E_\alpha = C_\alpha \varphi.$$

Les A_α et C_α sont aussi des constantes. Transportant des valeurs dans les systèmes différentiels, on obtient six relations. Après avoir simplifié par l'exponentielle qui n'est jamais nulle, on constate qu'il suffit, dans le système différentiel dont on est parti, de remplacer les lettres u_α, E_α, X_α, T respectivement par A_α, C_α, a_α, h, et les produits symboliques, par des produits algébriques. Les 6 relations obtenues sont linéaires par rapport aux A_α et C_α, à condition de faire entrer les a_α et h parmi les coefficients. Le système linéaire ainsi obtenu doit admettre des solutions qui ne sont pas toutes identiquement nulles. Le déterminant des coefficients est nécessairement nul. On forme ainsi une relation entre h et les a_α, qui est du sixième degré en h^2. Pour simplifier l'écriture, posons

$$\Gamma_{\alpha\beta} = \Omega_{\alpha\beta}(a_\lambda), \qquad L'_{\alpha\beta} = L_{\alpha\beta}(a_\lambda), \qquad \Pi'_{\alpha\beta} = \frac{\Pi_{\alpha\beta}(a_\lambda)}{4\pi\mu_0}.$$

Formons explicitement la relation entre les a_α et h :

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{11} - \rho h^2 & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} & L'_{11} & L'_{21} & L'_{31} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} - \rho h^2 & \Gamma_{23} & L'_{12} & L'_{22} & L'_{32} \\ \Gamma_{31} & \Gamma_{32} & \Gamma_{33} - \rho h^2 & L'_{13} & L'_{23} & L'_{33} \\ L'_{11} h^2 & L'_{12} h^2 & L'_{13} h^2 & \Pi'_{11} - \left(\frac{\varepsilon_0}{4\pi} + \chi_{11}\right) h^2 & \Pi'_{12} - \chi_{12} h^2 & \Pi'_{13} - \chi_{13} h^2 \\ L'_{21} h^2 & L'_{22} h^2 & L'_{23} h^2 & \Pi'_{21} - \chi_{21} h^2 & \Pi'_{22} - \left(\frac{\varepsilon_0}{4\pi} + \chi_{22}\right) h^2 & \Pi'_{23} - \chi_{23} h^2 \\ L'_{31} h^2 & L'_{32} h^2 & L'_{33} h^2 & \Pi'_{31} - \chi_{31} h^2 & \Pi'_{32} - \chi_{32} h^2 & \Pi'_{33} - \left(\frac{\varepsilon_0}{4\pi} + \chi_{33}\right) h^2 \end{vmatrix} = 0.$$

Cette relation est homogène par rapport aux quatre variables. En effet, on peut introduire les rapports des a_α à h de la manière suivante : on divise les trois premières colonnes du déterminant par h^2, les trois dernières colonnes par h, et enfin les trois dernières lignes par h.

On peut remarquer que pour une faible piézoélectricité les $L'_{\alpha\beta}$ sont négligeables, et dans le déterminant précédent ne subsistent plus que le quart gauche supérieur, et le quart droit inférieur. Les oscillations mécaniques et électriques sont découplées. Il en existe trois de chaque sorte. Pour une faible valeur de la piézoélectricité, les valeurs que l'on pourrait ainsi calculer pourraient servir de valeurs de départ pour la résolution de l'équation numérique.

Pour mettre en évidence la vitesse de propagation des ondes planes, considérons un mobile fictif se déplaçant dans la direction des paramètres directeurs a_α, à la vitesse V. Son mouvement est régi par les relations

$$x_\alpha = \pm\, a_\alpha\, Vt/\sqrt{\Sigma\, a_\alpha^2}.$$

Pour l'onde précédemment considérée, la quantité

$$a_\alpha x_\alpha + ht = \pm \frac{\Sigma\, a_\alpha^2}{\sqrt{\Sigma\, a_\alpha^2}} Vt + ht = (\pm \sqrt{\Sigma\, a_\alpha^2}\, V + h)\, t.$$

Si nous choisissons la vitesse V telle que

$$V = \pm\, h/\sqrt{\Sigma\, a_\alpha^2},$$

nous constatons, qu'au cours du temps, les points atteints successivement par le mobile fictif ont la même amplitude de déplacement ou de champ électrique. Ces deux grandeurs (et bien d'autres) se propagent donc sans déformation à la vitesse V qui vient d'être calculée.

Nous avons remarqué plus haut que l'équation en h^2 était homogène en h et a_α. La vitesse de propagation ne dépend que des rapports mutuels de a_1, a_2, a_3, c'est-à-dire uniquement des cosinus directeurs de la direction de propagation. En définitive, l'équation aux 6 vitesses de propagations (définies au signe près) s'obtient en remplaçant les a_α par les cosinus directeurs de la direction choisie, et h par V.

A partir des ondes planes mises en évidence, le principe de superposition permet d'obtenir tous les modes de vibration possibles.

Dans le cas où la piézoélectricité est petite sans être négligeable, on peut développer l'équation aux vitesses propres suivant la règle de Laplace relativement aux éléments des trois premières colonnes. On voit en particulier que l'erreur commise en remplaçant les $L_{\alpha\beta}$ par zéro est du second ordre en ce qui concerne la valeur des vitesses, car les L figurent au second degré au moins. Un tel développement permet aussi, en conservant les termes du second degré en $L_{\alpha\beta}$, de trouver la correction à apporter aux vitesses calculées pour $L_{\alpha\beta} = 0$.

Manuscrit reçu le 13 janvier 1958.

BIBLIOGRAPHIE

COTTE (M.), Propagation d'ondes élastiques dans un milieu piézoélectrique. (*C. R. Acad. Sc.*, 1944, **218**, 445.)
COTTE (M.), La mécanique des milieux piézoélectriques. (Actes du Colloque International de Mécanique de Poitiers, 1950. Publications scientiques et techniques du Ministère de l'Air, n° 261, p. 333-338).
LAVAL (J.), L'élasticité du milieu cristallin. (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 247 à 260 ; 289 à 297 ; et 369 à 380.)
LE CORRE (Y.), La dissymétrie du tenseur des efforts et ses conséquences. (*J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 934 à 940.)
LE CORRE (Y.), Propagation d'une onde acoustique plane dans un cristal piézoélectrique infini. (*J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 1020.)
LE CORRE (Y.), Les coefficients de couplage et les rendements électromécaniques des matériaux piézoélectriques. (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 51 à 59.)
PAILLOUX (H.), Élasticité. (Fascicule CXXXII du Mémorial des Sc. Math., 1955.)
PAILLOUX (H.), Opérateurs symboliques. (Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air, 1956, n° 317, 56 à 64.)

REVUE DES LIVRES

COUFFIGNAL (L.), **Résolution numérique des systèmes d'équations linéaires.** (1 vol., 13,5 × 21 cm, IV + 180 pages, Gauthier-Villars, Paris, 1956, 2 000 F.)

Le volume II de la collection des « Manuels de Calculs Techniques » est consacré à la résolution numérique des systèmes linéaires par la méthode cracovienne. Outre tous les détails techniques des modes opératoires nécessaires, il contient des aperçus intéressants sur les conditions de l'exploitation numérique des résultats expérimentaux. L'ouvrage peut se diviser en trois parties : 1° les principes formels de résolution (Chap. I, II et III) ; 2° les principes et conditions du calcul numérique (Chap. IV) et 3° les règles et modes opératoires pratiques (Chap. V).

M. JESSEL.

WEYL (H.), **Temps, Espace, Matière.** (1 vol., 16 × 24 cm, 290 pages, broché, Blanchard, Paris, 1958, 1 200 F.)

Signalons une réédition (1958) de cet ouvrage célèbre, dont la première édition est de 1921. Elle est augmentée d'une introduction de M. Georges Bouligand, où celui-ci souligne le point de vue philosophique « husserlien » de M. Weyl.

WINTER.

TRAVERS (S.), **Résistance de l'air et théorie cinétique des gaz à très haute altitude.** (1 vol., 16 × 25 cm, 360 pages, broché, Eyrolles, Paris, 1957, 2 000 F.)

Ouvrage d'une grande clarté et de lecture agréable, sur un sujet d'actualité et que n'aborde pratiquement aucun des traités de physique et d'aérodynamique. De nombreuses figures ajoutent à la clarté. Cet ouvrage est dans l'ensemble orienté vers les applications (fusées, astronautique, balistique), mais contient aussi des discussions de portée philosophique sur l'entropie et l'évolution. Chap. 1. Densité de l'air à très haute altitude (température, libre parcours moyen, bilan énergétique). Chap. 2. Influence du libre parcours et de l'émission sur la loi de résistance à un projectile de grandeur donnée (pression d'émission). Chap. 3. Résistance d'absorption et d'émission pour un projectile de forme invariable. Chap. 4. Évolution des météorites. Conclusions sur l'astronautique, des satellites artificiels et la balistique. Annexe sur le calcul approximatif des distributions de Maxwell : 1) Fonctions de probabilité. 2) Ionisation, évaporation, radioactivation par agitation thermique. 3) Entropie et probabilité.

J. WINTER.

WILSON (J. G.) et WOUTHUYSEN (S. A.), **Progrès dans la Physique des particules élémentaires et des rayons cosmiques.** (Progress in elementary particle and cosmic ray physics.) Vol. IV, 1 vol., 16 × 24 cm, 470 pages, relié, North Holland Publishing C°, Amsterdam, 1958, Fl. 45, en anglais.

I. Aspects théoriques des interactions fortes entre nouvelles particules, par B. d'Espagnat et J. Prentki.

Exposé d'ensemble sur les réactions de transmutations des baryons, mésons, etc... avec définition du nouveau nombre quantique d' « étrangeté », qui vient s'ajouter au spin isotopique. Théorie dans les espaces à 3 et 4 dimensions, modèles composés, théorie du doublet de Lee et Yang.

II. Propriétés et production des mésons K, par W. D. Walker (masses, vies, spin, parité, interactions).

III. Interaction des mésons μ avec la matière, par G. N. Fowler et A. W. Wolfendale.

Interactions électromagnétiques, diffusion par les noyaux, interactions électromagnétiques non classiques (étoiles, gerbes, pointes, production de neutron), interaction universelle de Fermi (interaction faible entre particules de spin 1/2 responsable de la capture des mésons par les noyaux).

IV. Rayonnement cosmique primaire et ses variations avec le temps, par S. F. Singer. Théorie géomagnétique, avec tables, composition du rayonnement primaire, spectre primaire des protons, rayons alpha, variations avec la position, le mouvement diurne, les protubérances solaires, les tempêtes magnétiques, variations séculaires.

V. Origine du rayonnement cosmique, par V. L. Ginzburg.

Rayonnement primaire au voisinage de la terre, « bremsstrahlung » magnétique comme source du rayonnement cosmique, novae et supernovae comme sources, distribution, mouvement dans les milieux interstellaires.

Toutes ces études comportent des descriptions expérimentales, discussions théoriques et listes bibliographiques. Elles s'adressent aux professionnels.

J. WINTER.

AMÉLIORATION DU FOND EN SPECTROGRAPHIE α ET PRÉPARATION DES SOURCES

Par Mme G. BASTIN-SCOFFIER et M. R. J. WALEN,
Laboratoire de l'Aimant Permanent du C. N. R. S., Bellevue (Seine-et-Oise).

Résumé. — Une étude systématique du fond des spectres magnétiques de rayons alpha montre que l'origine en provient uniquement de l'adsorption du corps actif dans son support, de l'auto-absorption et de la diffusion dans le spectrographe. En agissant sur ces facteurs : corps radioactifs très purs, supports de source très minces, diaphragmes bien adaptés, il a été possible de diminuer globalement le fond d'un facteur supérieur à 100 et de détecter avec certitude des raies d'intensité relative 10^{-6}.

Abstract. — A systematic study of the background of magnetic alpha spectra shows that the only factors of importance are : the adsorption of the radioactive substance on its backing, the self-absorption and scattering in the spectrograph. By the use of very pure radioactive substances, very thin source backings and careful defining of the beam by slits, it has been possible to reduce the background by a factor of more than 100 and to detects with certainty the existence of groups of relative intensity 10^{-6}.

La spectrographie magnétique α des radioéléments avec enregistrement photographique présente essentiellement deux sortes d'obstacles. L'une liée aux défauts des appareils dont on dispose : spectrographe et plaque photographique, et concernant la résolution des raies, l'autre concernant la détection des raies très peu intenses et liée aux conditions d'expérience, ou à la nature des radioéléments employés.

En ce qui concerne les appareils, divers progrès ont été réalisés depuis 10 ans, tels l'utilisation d'aimants permanents pour l'obtention de champs magnétiques constants dans le temps, tels encore la détection par émulsions nucléaires. Mais les recherches exposées ici s'attachent essentiellement au deuxième problème.

Les spectres α présentent des raies en petit nombre, dont l'énergie et l'intensité se déterminent par comptage des traces dans les émulsions nucléaires situées dans le plan focal du spectrographe. Or ces raies, dont la forme idéale peut se déduire de la géométrie du champ, présentent toujours du côté des faibles énergies une queue due à des particules ralenties pour des raisons diverses, queue s'étendant sur une bande d'énergie souvent très importante. Les facteurs contribuant à sa formation n'ont jamais fait l'objet d'une recherche systématique, l'étude d'un ou plusieurs corps particuliers se réduisant pour les différents auteurs à des cas d'espèce.

L'amélioration des spectrographes, l'augmentation de leur pouvoir de résolution, ainsi que le perfectionnement des théories nucléaires ont conduit à rechercher des raies de plus en plus faibles correspondant à des niveaux d'excitation croissante. L'observation de transitions α de faible énergie est en effet limitée par le manque d'intensité à cause de la barrière de potentiel dès que l'excitation est grande. Ainsi jusqu'à ces dernières années la présence de ce fond continu, qu'on ne pouvait réduire, limitait l'étude de la structure fine aux raies d'intensité $> 10^{-4}$.

La queue du côté des faibles énergies est due à des rayons arrivant sur la plaque avec une vitesse diminuée et, éventuellement, une mauvaise direction. Ces rayons peuvent provenir de la source elle-même et avoir été ralentis *in situ*, ou bien avoir été diffusés en divers points de l'appareil.

En principe la plaque photographique permet de distinguer les traces de particules provenant de la source de celles dues à des sources « parasites » (longueur et direction différentes). En fait, une telle discrimination n'est possible que pour des traces franchement anormales. La diffusion des rayons α par l'argent de l'émulsion et les distorsions locales dans la plaque entraînent une distribution assez large des directions et des longueurs. Une grande fraction des traces parasites rentre dans la distribution normale et ne peut être soustraite du fond par discrimination.

La constitution de la source influe sur les facteurs suivants : *a*) absorption par la matière active ; *b*) adsorption de la matière et pénétration dans son support ; *c*) perte de matière par projections.

Les facteurs indépendants de la source sont : *d*) diffusion du rayonnement par la surface des pièces polaires ; *e*) diffusion par les bords des fentes et des organes limitant le faisceau ; *f*) diffusion par les gaz résiduels.

Le rôle de ces différents facteurs ne peut pas toujours être déterminé isolément. D'autre part, les conditions expérimentales limitent souvent leur amélioration.

I. **Facteurs provenant de la source elle-même.** — *a*) Absorption dans la matière active. — L'absorption du rayonnement dans la matière active est essentiellement fonction de la densité superficielle de la matière constituant la source. Cet effet sera donc surtout sensible avec les corps à vie longue, pour lesquels la masse de matière active doit être considérable pour obtenir une activité suffisante. Cette matière est répartie sur une surface limitée par les exigences de la géométrie du spectrographe.

Le résultat de l'absorption est un élargissement des lignes observées pas rapport à la largeur résultant de l'optique du spectrographe, ainsi que l'apparition d'une queue décroissante prolongeant la ligne du côté des faibles énergies. Cette queue obéit en théorie à une loi de répartition à allure gaussienne. Elle conduit donc à une diminution du pouvoir de résolution et à une augmentation du fond empêchant l'observation des raies faibles. Comme règle pratique, on peut chercher à obtenir que le fond dû à l'auto-absorption soit à peu près égal au fond dû aux causes diverses exposées plus loin. Il s'agit cependant toujours de cas d'espèce et il n'existe aucune « recette » générale. On peut simplement remarquer au sujet des facteurs cités que :

— Plus l'émetteur a une période longue, plus il faut de matière pour obtenir une intensité donnée. Si on dispose de corps parfaitement purs, on ne rencontre aucun problème pratique pour des périodes inférieures à une année. Par exemple : l'étude d'un groupe d'intensité relative 10^{-6} exige une pose de l'ordre de 10 millicurie-heure. Pour un temps de pose de 5 jours d'un corps de période 1 an et une surface de source de 3 mm^2, ceci correspond à peu près à 2 μgr de substance active par cm^2 : l'élargissement est négligeable.

— Pour des périodes plus grandes, par exemple 100 années, on peut donc être amené à augmenter la pose, afin de diminuer l'intensité de la source. On peut aussi augmenter la surface de la source en sacrifiant sur le pouvoir de résolution expérimental ; la limite de détection ultime est de toute façon une fonction croissante de la période.

— L'élaboration de la source doit se faire par un procédé favorisant le moins possible des inégalités d'épaisseur et n'introduisant aucune impureté. Une source, contenue par exemple dans un précipité inerte, présente des irrégularités telles que l'épaisseur déterminée au moyen de l'absorption est de beaucoup supérieure à celle que donnerait un étalement régulier de la matière active. Une source préparée par séchage d'une goutte de solution, présente les caractéristiques les plus mauvaises qu'il soit possible d'obtenir. Nous avons trouvé que seule la volatilisation dans le vide donne un dépôt uniforme, en opérant soit sur les halogénures, soit sur les oxydes, soit encore sur le métal obtenu par réduction dans le four à volatilisation, le réducteur étant le métal même du four. Il faut éviter de travailler avec une substance préparée au moyen d'un entraîneur, dont les traces resteront présentes quand il s'agit de microgrammes, et qui a une volatilité généralement peu différente du corps actif.

— La purification par chauffage préalable du four, à l'air ou sous vide, peut entraîner, en même temps que les impuretés volatiles, le radioélément. Il est donc essentiel de partir d'un corps très pur et chaque fois que cela est possible (famille radioactive) la préparation par dépôt actif ou recul α est une grande garantie de pureté.

Il va sans dire que la moindre poussière provoque un effet identique à celui d'une source épaisse et doit être supprimée.

b) Adsorption de la matière active. — L'expérience montre qu'une couche active dont la masse se mesure en μgr/cm^2 pénètre partiellement dans son support. Cet effet est variable avec la substance active et la constitution du support, mais il est inévitable. D'après le spectre α obtenu avec de telles sources on peut connaître la distribution en profondeur de la substance active. Nous avons fait de nombreux essais dans ce sens avec du Ra de faible activité spécifique et avec le dépôt actif du Th.

Le tableau qui suit résume les divers essais effectués à partir d'une solution de chlorure de Ra. Les sources étaient préparées par volatilisation dans un four en Ta et ensuite examinées par spectrographie. L'évaluation de la pénétration en profondeur se faisait par étude du spectre sur une bande énergétique couvrant 1 MeV en deçà de la raie principale. Nous avons adopté comme caractéristique le fond intégré sur 1 MeV et rapporté ce fond à la somme des intensités des raies principales, somme prise égale à 100.

Les premières poses faites directement sur support massif nous ont montré une pénétration de plusieurs %. Nous avons cherché à réduire ce fond, d'une part en variant les matériaux et leur état de surface, d'autre part en interposant entre la couche active et son support un dépôt métallique poli, un film métallique, puis un film organique et métallique. En effet, la propagation en profondeur de la substance obéit à un mécanisme différent de celui de la diffusion solide-solide classique : une faible quantité de matière se propage en très peu de temps à plusieurs mgr/cm^2 de profondeur, précédant le front de la diffusion normale dont la vitesse est infiniment plus faible. Nous n'avons pas cherché à en étudier le mécanisme après en avoir constaté le caractère inéluctable.

La succession de nos essais nous a donné les résultats suivants :

TABLEAU I

Intensité et nature de la source	Support	Source	Fond intégré sur 1 MeV
Cl_2 Ra 40 μgr/cm²	Pyrex	Entre 2 couches d'Au évaporées.	4,5 %
Cl_2 Ra 40 μgr/cm²	Cu	Entre rhodium par dépôt électrolytique et Cr	15 %
Cl_2 Ra 4 à 6 μgr/cm²	Monocristal Be	Recouvert Cu mince	25 %
Cl_2 Ra 40 μgr/cm²	Pyrex, saturé $BaCl_2$	Entre 2 couches de NiAu	9 %
Cl_2 Ra 40 μgr/cm²	Chyrocal + formwar	Entre 2 couches de NiAu	9 %
Th C	Feuille de verre de 20 μg	Recouvert Au } Activation directe	5,7 %
	Mica de 100 μgr	Recouvert Au } Activation directe	1,7 %
	Ta	Recouvert Al très mince	1,6 %

Les essais concernant l'influence de l'état de surface ont été effectuées au moyen de ThX déposé par volatilisation sur des pastilles de Ni traitées de différentes manières. Après une première mesure au compteur α, la surface de la source était décapée avec du papier à polir très fin et soumise à une deuxième mesure en α à la même distance. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU II

Source	Traitement du support en Ni	Pénétration en profondeur
Cl_2 Ra (Th *X*) évaporé	Ni poli mécaniquement	1,5 à 2 %
	Ni poli optiquement (*)	1,5 %
	Ni martelé	12,7 %
	Ni martelé, poli mécaniquement	4 %

(*) Polissage effectué par Mme Devaux-Morin, Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne.

On peut conclure des résultats des tableaux I et II que la pénétration de la matière dans le support ne peut être évitée ni par interposition de couches diverses entre le support solide et la source, ni par traitement mécanique de la surface du support. C'est ce que confirment également les fonds observés par différents auteurs partant de dépôts sur supports massifs.

TABLEAU III

Auteurs	Corps étudié	Méthode	Support	Fond intégré sur 1 MeV
Rosenblum et al.	Th *C*	Évaporation	Mica (épais)	7,5 %
Rosenblum et al.	Th *C*	Évaporation	Verre (épais)	1,2 %
Rytz [1]	Th *C*	Activation directe	Verre (épais)	4,5 %
Rosenblum et al. [2]	Th *X*	Recul du Rd Th	Au	25 %
Rosenblum et al. [3]	Io	Séparateur isotopique	Au	10 %
Asaro [4]	^{226}Ra	Évaporation Cl² Ra	Pt	2 %
Goldin et al. [5]	^{233}U	Évaporation chlorure	?	1 %
Goldin et al. [5]	^{241}Am	Évaporation chlorure	?	2 %
Goldin et al. [5]	^{231}Pa	Évaporation chlorure	?	10 à 15 %

Nous nous sommes bornés dans ce tableau aux cas où les auteurs précisent le mode de préparation des sources, et où la fraction du spectre publié permet d'évaluer le fond.

Seuls les supports minces permettent d'éviter l'effet de fond continu provoqué par adsorption. Le pyrex ayant donné les résultats les meilleurs au point de vue pénétration et supportant des températures élevées, nous avons essayé des dépôts sur feuilles minces de verre de 12 à 25 μgr/cm².

Afin d'éliminer le facteur d'absorption, les expériences ont été faites avec des sources de dépôt actif du Th, dont la masse est totalement négligeable. Nous avons fait des dépôts par volatilisation sur des feuilles minces de verre et constaté que la feuille ne laisse passer aucune substance active : une plaque métallique placée derrière dans le vide ne montre pas trace d'activité. Par contre, pour faciliter les manipulations de la feuille et son refroidissement lors de la volatilisation, nous l'avons dans une autre expérience collée sur métal par l'intermédiaire d'un corps organique (piscéine filtrée, masse superficielle < 1 mgr/cm², collage effectué sous vide), et nous avons constaté que dans ce cas la migration est aussi forte que dans le cas du support massif. La substance active se retrouve

partiellement dans le métal sous-jacent après avoir franchi la substance organique.

Les premiers essais ont été faits par activation directe sur une feuille rendue conductrice par un mince trait d'or. Même en atmosphère contrôlée, la feuille collecte, outre les atomes radioactifs, près de 10^5 fois plus d'ions gazeux, chimiquement très actifs qui boursouflent et épaississent le verre, ce qui donne naissance à un fond élevé. La même action a été observée avec le mica (voir tableau I). Nous avons donc abandonné l'activation directe pour la volatilisation à partir d'une lame de Pt activée en atmosphère contrôlée.

Il résulte d'expériences faites avec des feuilles d'épaisseurs différentes qu'on observe une diminution considérable du fond d'adsorption qui se traduit dans ce cas par un élargissement de la raie et une courte queue s'étendant d'autant plus loin que la feuille est plus épaisse. Mais dans tous les cas subsiste un fond continu variant peu le long de la plaque, que l'on a attribué aux facteurs extérieurs à la source et plus spécialement à l'ensemble des diffusions.

Toutefois, diverses modifications ont été apportées à la préparation des sources afin d'éliminer les pertes de matière active.

c) PERTE DE MATIÈRE RADIOACTIVE. — Une source perd toujours, au cours d'une pose, une fraction importante de son activité, ceci d'autant plus que la source est intense et propre. Cet effet est dû probablement à une action mécanique des noyaux de recul qui, dirigés vers l'extérieur, détachent de la matière active encore non désintégrée. Cette fraction détachée se répand à travers le spectrographe et donne un fond très gênant, bien que, en principe, les émulsions nucléaires permettent de distinguer entre les traces correctes, provenant de la source, et celles ayant une origine spatiale bien différente.

Si la substance active est membre d'une famille radioactive, l'effet est plus important encore lorsque les rayons de recul sont émetteurs α à leur tour. Le plus mauvais cas enfin est celui où l'un des corps dérivés est un gaz rare, car une source propre a un pouvoir émanateur notable.

Nous avons systématiquement évaporé sur toutes les sources une faible couche d'aluminium (3-5 μgr/cm^2) par ailleurs nécessaire pour éviter les tensions électrostatiques. Cette couche réduit les pertes de l'ordre du % à quelques 10^{-4}. Si on recherche des lignes très faibles, situées assez loin de la ligne principale, il est utile de constituer une capsule étanche, vidée séparément, d'où le rayonnement de la source sort par une fenêtre mince en verre (10-15 μgr de pyrex). Ceci empêche totalement la contamination du spectrographe, mais les lignes sont légèrement élargies et pour les raies proches du groupe principal il vaut mieux poser avec une source découverte.

Seul le pyrex résiste bien [1] comme support de source et comme fenêtre : une pose intense totalise en effet près de 10^{14} α/cm^2, une matière organique (formvar, par exemple) est détruite par le rayonnement avant la fin de la pose. Le pyrex néanmoins est très visiblement altéré : aspect boursouflé (augmentation de volume).

Un fond lointain subsiste malgré tous les soins apportés à la préparation et à la manipulation des sources et nous avons cherché à le diminuer par l'amélioration de l'optique ionique.

II. **Facteurs extérieurs à la source.** — *d*) DIFFUSION DU RAYONNEMENT PAR LA SURFACE DES PIÈCES POLAIRES.

e) DIFFUSION PAR LES BORDS DES FENTES. — Dans la spectrographie des particules lourdes, le champ magnétique intense nécessaire ne s'obtient qu'avec un entrefer étroit. Si les pièces polaires servent à canaliser le rayonnement, des diffusions sous faible angle, 1 à 2°, suffisent à renvoyer sur la plaque nucléaire un rayonnement devenu parasite. L'effet de ces diffusions est très intense et entraîne un fond continu, lentement variable le long de la plaque, de l'ordre de 1 % du rayonnement utile. Des diaphragmes sont donc indispensables pour que toutes les portions de la surface polaire soient invisibles simultanément par la source et la plaque. Cependant, ces diaphragmes étant une source de rayonnement diffusé, leur constitution et le rayon de courbure de leurs bords doivent être précisés avec soin.

Si les bords sont trop tranchants, une fraction du rayonnement peut être ralentie et enregistrée. Si les bords sont très épais au contraire, la diffusion multiple permet la sortie des rayons α ralentis à l'intérieur de ces bords. Quelques évaluations numériques et des essais nous ont montré que le meilleur compromis consiste à fabriquer les diaphragmes avec un métal dense, de Z élevé, assez dur pour être facile à polir, et à utiliser des rayons de courbure de l'ordre de 0,1 mm. Le Z élevé contribue en effet à diffuser dans un grand angle le rayonnement qui heurte les bords du diaphragme, et qui en plus du ralentissement y subit la diffusion. Un corps léger (Be, C, paraffine) est moins absorbant en effet à dimension égale, et diffuse le rayonnement dans un angle trop faible. Une grande fraction de ce dernier est alors enregistrée par la plaque. Les premiers diaphragmes ajoutés près de la source et délimitant grossièrement le faisceau ont réduit le fond précédemment défini à $0,7.10^{-3}$. Des améliorations sucessives ultérieures ont amené l'introduction de deux, puis trois diaphragmes nouveaux pour supprimer d'abord la diffusion simple sur les

[1] Le quartz résisterait probablement mieux, mais nous n'avons pas réussi à fabriquer avec cette matière des feuilles régulières, planes et assez grandes.

pièces polaires, puis les diffusions successives. Le fond observé a été ainsi diminué jusqu'à $0{,}25.10^{-3}$ puis $0{,}6.10^{-4}$. La multiplication des diaphragmes limite sérieusement le faisceau utile et donc l'intensité globale de rayonnement arrivant sur la plaque : dans le spectrographe utilisé d'entrefer 15 mm et de ρ moyen 260 mm, le faisceau utile a été ramené à une nappe de 6 mm d'épaisseur.

f) Diffusion par les gaz résiduels. — Cet effet est peu important. Il suffit de disposer d'un volet qui arrête le rayonnement et qu'on n'ouvre que lorsque la pression est tombée à 10^{-3} mm Hg, la pression de marche, rapidement atteinte, se situant vers 10^{-4} mm Hg (c'est-à-dire à peu près 1 paire d'ions par 5 α).

Il faut distinguer néanmoins le cas spécial des sources non couvertes par une feuille de verre et qui peuvent ainsi perdre des fragments de matière active. Ceux-ci possèdent une section efficace de diffusion bien plus élevée que les rayons α, ceci par suite de leur vitesse réduite. Si on désire éviter la contamination du spectrographe du côté plaque, il faut travailler avec une pression suffisamment basse pour que ces fragments puissent voyager en ligne droite jusqu'aux parois de l'appareil où ils se fixent. Ceci exige le maintien d'un vide bien meilleur que celui utile à la spectrographie α. Si cependant des noyaux de recul ont une charge + 2, on ne peut éviter leur arrivée sur la plaque, leur rayon de courbure étant égal ou inférieur à celui des rayons α qui leur ont communiqué l'impulsion.

Conclusion. — La possibilité de détection d'une raie faible n'est pas uniquement fonction de son intensité par rapport à celle du fond précédemment défini. En pratique, à intensités égales, une raie étroite se détache mieux du fond qu'une raie large. Outre les facteurs déjà mentionnés plus haut, le mode de focalisation intervient pour déterminer la largeur de la raie. C'est dans le but d'augmenter le « contraste » des raies que toutes les expériences décrites ont été faites avec un spectrographe à champ homogène et élément correcteur des aberrations de second ordre, de façon à pouvoir utiliser une ouverture radiale de 0,2. Dans ces conditions, le fond exprimé par sa hauteur rapportée à celle de la ligne principale, donne une mesure de la limite de détection d'une raie. Suivant la statistique dont on dispose, une raie apparaîtra lorsqu'elle dépasse le fond, par exemple de 20 % (statistique forte) à 100 % (statistique très faible).

Dans le tableau IV nous donnons les résultats obtenus avec le Th *C*. Il faut remarquer que le fond ainsi trouvé est une limite supérieure, puisque le rayonnement α du Th *C'* est double en intensité du Th *C* et contribue au fond observé derrière les lignes de celui-ci.

TABLEAU IV

ΔE	30	50	100	150	200	300	500	700	1 000
$\frac{\text{fond}}{\alpha_1 + \alpha_0}$	$1{,}3.10^{-4}$	$1{,}3.10^{-5}$	$5{,}0.10^{-6}$	$3{,}2.10^{-6}$	$2{,}4.10^{-6}$	$1{,}6.10^{-6}$	$0{,}7.10^{-6}$	$0{,}5.10^{-6}$	$0{,}4.10^{-6}$

ΔE distance moyenne en KeV à α_0.

Ces résultats sont en net progrès sur ce que l'on obtient avec des sources sur supports épais (plus de quelques microns) et nous ont engagés à utiliser systématiquement en spectrographie α des sources déposées par volatilisation sur des feuilles minces de verre.

Manuscrit reçu le 14 février 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Rosenblum (S.), Valadares (M.), Blandin-Vial (J.) et Bernas (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1496.
[2] Rosenblum (S.), Valadares (M.), Perey (M.) et Blandin-Vial (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1009.
[3] Rytz (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 790.
[4] Asaro, *Thesis*, U. C. R. L. 2180. University of California, juin 1953.
[5] Goldin, Tretyakov (E. F.) et Novikova (G. I.), Conférence de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S,. sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique, juillet, 1955.

UNE HYPOTHÈSE SUR L'ÉTAT SUPERFLUIDE

Par JACQUES WINTER,
École Polytechnique, Paris.

Résumé. — L'auteur essaye de préciser une idée de F. London par une hypothèse supplémentaire : L'adoption du point de vue ondulatoire, ou la délocalisation des atomes d'hélium superfluide, et examine quelques conséquences de cette hypothèse.

Abstract. — The author tries to develop an idea of F. London, by a supplementary assumption : The adoption of the wave point of view, which means the delocalization of superfluid helium atoms. He discusses some consequences of this assumption.

1° Idée fondamentale. — Nous nous proposons de développer l'idée de base de M. F. London (aujourd'hui décédé) : l'hélium superfluide est un gaz de Bose-Einstein. Mais, dans son livre *Superfluids*, tome II (1), cette idée une fois introduite est par la suite abandonnée et l'ouvrage suit la théorie empirique des deux fluides de M. Tisza. Or de toutes les idées théoriques émises, celle-ci a au moins le mérite de rendre compte d'un des paradoxes, dont l'ensemble constitue l'état superfluide : l'Hélium^3, qui suit la statistique de Fermi, ne présente pas de superfluidité.

L'hélium liquide, au voisinage de la température du point λ a une densité de 0,146 (environ), ce qui correspond à $\frac{0,146}{6,4.10^{-24}} \sim 2,28.10^{22}$ atomes par centimètre cube. Si nous prenons comme estimation grossière du volume de chaque atome, sa polarisabilité égale à $0,205.10^{-24}$ cm^3 nous arrivons à un coefficient de remplissage de l'ordre de 5 pour 1000. Du point de vue corpusculaire, il est facile de concevoir que les atomes d'hélium se propagent quasi-librement, et quittent les cellules conventionnelles où on les enferme dans l'état liquide (théories de Lennard-Jones). Ce qui est inconcevable, c'est qu'une diminution de température et d'entropie provoque ce résultat. M. London a esquivé cette objection et à fait appel à l'énergie de vibration au zéro absolu, d'après la mécanique quantique, qui tend à étaler l'atome d'hélium. Cette tendance à l'étalement maintient l'état liquide, en dépit des attractions entre atomes différents.

Afin de chercher à expliquer l'état superfluide, nous irons un pas plus loin que M. London, et c'est là notre point fondamental. Nous admettrons que l'hélium superfluide est un phénomène purement ondulatoire (comme les phénomènes de diffraction) et que ses atomes sont représentables par des ondes Ψ de de Broglie, délocalisées. Et c'est là l'essentiel (2). Des expériences de diffraction ayant été faites sur l'hélium et l'hydrogène moléculaire, il n'y a pas, nous semble-t-il, de difficulté de principe dans cette hypothèse. La délocalisation et l'abandon total du modèle cellulaire sont en opposition brutale avec la théorie usuelle des liquides (3). Mais pour expliquer des phénomènes aussi paradoxaux, il semble nécessaire de faire une hypothèse violente. Pourvu, bien entendu, qu'elle ne sorte pas du cadre de la mécanique quantique, sans quoi, l'explication perdrait son intérêt. Ce reproche ne nous semblerait pas justifié. Mais, bien entendu, le lecteur reste juge.

Avant de passer aux applications, il est nécessaire de matérialiser cette hypothèse par un modèle mathématique, aussi simple que possible, et qu'on aurait toujours le loisir de compliquer si l'idée de base de cette théorie était retenue.

MODÈLE MATHÉMATIQUE. — Nous considérons donc un volume V, rempli par un gaz, dont chaque atome est représenté par une fonction Ψ qui s'étend à tout le volume. Un atome se déplacera dans un champ, créé par l'action de tous les autres, qui sera tantôt dirigé dans un sens, tantôt dans un autre sens. Admettons que ce champ est périodique et comprend une suite de vallées et de barrières de potentiel ; en un mot, un ensemble de cellules, séparées par des barrières et étendues à tout le volume. Afin de simplifier, nous nous bornerons à examiner le cas d'une seule dimension, laissant de côté toutes les difficultés dues à la structure spatiale et qui ne sont pas essentielles pour nous. Le problème consiste à comparer ce qui se passe pour l'hélium liquide ordinaire (atome renfermé dans une cellule de potentiel) et le superfluide (atome compris dans un ensemble de cellules et de barrières). Nous suivrons la solution de MM. Goldman et Krivtchenkof (4). Le problème est le suivant :

(1) New-York, Wiley, 1954.
(2) Dans son article de la *Physical Review*, 1938, **54**, 947, M. London a exprimé cette idée, mais semble y avoir renoncé depuis.
(3) Les expériences de diffraction des rayons X mettent en évidence des variations de densité régulière, que la structure délocalisée devra présenter aussi.
(4) « Sbornik Zadatch po kvantovoï mekhanike », Moscou, 1957. A vrai dire, il s'agit dans la plupart des cas de véritables études et non d'exercices pédagogiques.

Un champ $V(x)$ (*fig.* 1) est constitué par un ensemble de N cuvettes de potentiel identiques, séparées par des barrières identiques. En admettant qu'on puisse appliquer la méthode quasi classique,

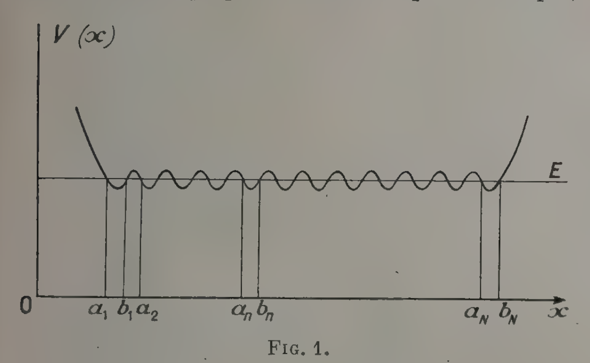


Fig. 1.

déterminer les niveaux d'énergie dans le champ $V(x)$. Comparer le spectre énergétique obtenu avec le spectre énergétique d'une seule cuvette.

La méthode consiste à admettre que, dans l'exponentielle e^{ipx}, p est une fonction très lentement variable de x. Cette hypothèse est raisonnable, le champ moyen n'ayant aucune raison de varier brusquement. Une difficulté surgit aux points pour lesquels $p = 0$, car il y a un facteur $\frac{1}{\sqrt{|p|}}$.

Et comme nous étudions un atome lié au système, son énergie E coupera nécessairement la courbe V à chaque oscillation, comme l'indique la figure 1, sinon cet atome quitterait le milieu, là où le potentiel frontière viendrait à manquer, c'est-à-dire sur une surface libre. La figure suppose le milieu enfermé dans un récipient (V s'élève aux limites), mais cela peut ne pas être le cas, p s'annulera à chaque intersection de E et V

$$(p^2/2m = E - V).$$

On raccorde des sommes d'exponentielles, avec + et —, réelles ($E > V$) et imaginaires ($E < V$), aux points d'intersection de E et V, Pour tenir compte de cette difficulté, on utilise des règles de correspondance entre exponentielles réelles et imaginaires.

La condition spectrale s'obtient en écrivant qu'il n'y a pas d'ondes convergentes du dehors vers le domaine étudié.

Pour l'exposé de la méthode algébrique très ingénieuse qui permet de résoudre un problème à N étages, nous renvoyons à l'ouvrage cité (chap. II, nº 11).

Résultat. — Chaque niveau énergétique E, afférent à *une seule* cuvette est coupé en N composantes et l'on a

$$\Delta E_{\text{m}} = \frac{\hbar\omega}{\pi} e^{-\frac{1}{\hbar}\int_{b_1}^{a_2}|p|\,dx} \times \cos\frac{n\pi}{N+1} \qquad n = 1, 2, \ldots, N$$

avec

$$\frac{\text{II}}{\omega} = \mu \int_{a_1}^{b_1} \frac{dx}{\sqrt{2\mu(E_{\text{m}}^{(0)} - V)}}$$

$E_{(0)}^{\text{m}}$ désignant l'énergie E_{m} initiale afférente au cas d'une seule cuvette. μ, masse de l'atome étudié.

Conséquence. — Les niveaux énergétiques des atomes d'hélium liquide ordinaire se scinderont en N composantes, lors de la délocalisation d'un ensemble de N atomes. La moitié des composantes sera activée $\left(n < \frac{(N+I)}{2}\right)$, la moitié sera stabilisée $\left(n > \frac{(N+I)}{2}\right)$.

Applications : 1º *⁴He et ³He.* — Pour simplifier, remplaçons $|p(x)|$ par une valeur moyenne $\overline{p}$ posons $a_1 b_1 = b_1 a_2 = l$. L'écart ΔE_{m} maximum (n = N) vaudra

$$\Delta E = \hbar \frac{\overline{p}}{l\mu} e^{-\frac{l\overline{p}}{\hbar}}. \qquad (1)$$

Pour une température T voisine de 0º, tous les atomes de ^{4}He tomberont sur le niveau le plus bas et seront donc stabilisés par perte de l'énergie ΔE. Si l'on admet (ce que nous examinerons en 2º) que l'entropie du superfluide = 0,

$$\Delta E = TS$$

S entropie du liquide normal que nous prenons égale à 1,6 joules/gr.degré (⁵).

Si nous prenons $T = 2{,}2$

$$\Delta E = (2{,}2 \times 1{,}6 \times 10^7 \times 6{,}4 \times 10^{-24}) / 1{,}6 \times 10^{-12} = 1{,}4.10^{-4} \text{ e. V.}$$

Si l'on pose $\overline{p}^2 = 2\mu\overline{H}$ ($\overline{H}$ valeur moyenne de $E - V$, E énergie minimum non perturbée par la superfusion), on verra qu'on peut facilement trouver une telle valeur de ΔE.

D'ailleurs

$$\Delta E \sim KT/2 \quad \text{pour} \quad T = 2{,}2$$

pour (⁶) $\overline{H} = 5.10^{-16}$C.G.S. = 1/3 200 e. v. et $l = 2$ Å

la formule (1) donne

$$\Delta E \sim 1{,}4.10^{-4} \text{ eV.}$$

(⁵) Daunt et Smith, *Reviews Mod. Physics*, 1954, **26**, 192.

(⁶) La valeur de $\overline{H}$ a été choisie à peu près en accord avec les valeurs calculées de V, page 22 du livre cité de M. London. l a été choisi par tâtonnement de façon à retrouver la valeur expérimentale de $\Delta E = TS$. La valeur ainsi choisie est trop petite, si on la compare à la longueur d'onde de de Broglie de l'atome d'hélium pour une vitesse voisine de celle de l'agitation thermique à 2º (on trouverait $\lambda/2 = 5{,}5$ Å) mais elle est raisonnable si on le compare aux écarts des maxima de densité obtenus par les mesures de rayons X. Aussi bien s'agit-il ici d'un calcul grossier fait pour le cas fictif d'une seule dimension, dans le but de voir si on trouve des ordres de grandeur raisonnables.

ce qui montre que pour des ordres de grandeur raisonnables de l et de $\overline{H}$, on trouve une valeur de ΔE à peu près en accord avec l'expérience, en appliquant la formule de Goldman et Krivtchenkof.

Les atomes de ^{3}He se distribueront, en vertu du principe de Pauli, sur tous les états perturbés, les uns activés, les autres stabilisés — il n'y aura donc pas d'énergie de stabilisation, et le phénomène de superfusion ne pourra donc pas se produire, ailleurs qu'au zéro absolu.

2° **Disparition de l'entropie.** — Dans le modèle cellulaire, nous pouvons considérer qu'à la limite, pour $T \to 0$, nous avons N oscillateurs dont l'entropie tendra vers $NK \log Z_0$, Z_0 étant la valeur de la somme d'état

$$Z_0 = 1 + e^{-\varepsilon_1/kT} + e^{-\varepsilon_2/kT} + e^{-\varepsilon_3/kT} + \dots$$

ε_1, ε_2, ε_3, ... étant les niveaux d'énergie successifs.

Dans le cas du modèle délocalisé, pour $T \to 0$, $S \to k(\log N + 1)$. Pour T donné, et N assez grand, nous voyons que l'entropie du superfluide sera beaucoup plus petite que celle du fluide. Or les films superfluides les plus minces ayant une épaisseur de quelques centaines d'angströms, nous pouvons admettre que N sera $\geqslant$ à 10^9.

Ceci montre que la superfusion ne pourra embrasser qu'un très grand nombre d'atomes à la fois, au départ de l'ordre d'au moins 10^6, qui s'accroîtra rapidement quand T tendra vers zéro.

Une objection se présente : La formule $S = k (\log N + 1)$ n'est valable que si les niveaux ε_1, ε_2, ... sont indépendants de N. Or, ici, si nous nous reportons à la valeur de ΔE_m, nous voyons qu'il n'en est rien. En tenant compte de ces N niveaux, et en portant les termes correspondants dans l'expression de l'entropie d'un système de Bose, on trouverait une entropie proportionnelle à N. A notre avis, cette objection ne s'applique pas. En effet, le système délocalisé est « self-consistent » : Le champ V doit résulter de la distribution des atomes dans l'état le plus stable. Si un nombre non négligeable d'atomes se trouvent dans des états tels que $n < N$, d'énergie non minimum, il se produira des répulsions intenses, dont notre formalisme self consistent ne tient pas compte. Ces forces favoriseront l'état minimum, qui apparaîtra comme approximativement unique. Dans le cas de Fermi, même l'état minimum self-consistent devient impossible.

3° **Effet fontaine ou force thermique.** — C'est l'effet le plus difficile à comprendre. Comment le superfluide est-il attiré par une région à température un peu plus élevée ? Nous n'avons vu aucune interprétation de ce phénomène, mais seulement des écritures (forces proportionnelles à grad T), qui en tiennent compte sans l'expliquer. Du point de vue d'une théorie délocalisée ou ondulatoire, l'explication n'est pas simple ; mais tout au moins, l'on voit poindre une lueur : l'atome d'hélium en contact avec une source de chaleur absorbe un quantum qui le relocalise dans la zone chaude.

Il y aurait là un effet quantique, présentant des similarités avec l'effet photoélectrique : ce n'est plus le photon qui se localise sur l'électron qui l'absorbe, c'est ici l'atome de matière qui se localise sur le photon en l'absorbant. Le photon est ici un quantum de vibration thermique de la région chaude et est donc localisé sur un atome de cette région. Il se transmettra donc sur le petit élément de l'onde Ψ qui l'avoisine et où se localisera l'atome superfluide. Le vide résultant produira le courant superfluide vers la zone chaude.

Pourquoi la localisation se fait elle au voisinage de l'atome chaud ?

Soit B l'atome chaud localisé, $\varphi_0(B)$, $\varphi_E(B)$ ses fonction d'onde non activées et activées, A l'atome superfluide, $\Psi(A)$ son onde non localisée, $\varphi(A)$ ses ondes localisées. L'élément de matrice associé à la transition sera, si H représente la perturbation, interaction électrostatique autre A et B,

$$\int \varphi_E(A)\ \varphi_0(B)\ H\Psi(A)\ \varphi_E(B)\ \mathrm{d}v_A\ \mathrm{d}v_B.$$

Si $\varphi_E(A)$ est éloigné de B, l'élément de matrice sera négligeable car H sera négligeable pour A et B éloignés, et donc la transition impossible. Le phénomène de relocalisation est, comme la délocalisation, associé à une transition quantique, mais avec absorption de chaleur.

4° **Film superfluide.** — Nous avons fait ailleurs ([7]) l'hypothèse que la viscosité était due à la rupture de liaisons entre atomes A et B, doués de vibrations thermiques. Si l'atome B est un atome fixe d'une paroi, A l'atome de la couche d'hélium au contact de la paroi, l'énergie de liaison se calculera par un élément de matrice analogue à celui du paragraphe 3°). Il sera beaucoup plus petit, et de ce fait négligeable, si A est délocalisé.

Si A et B appartiennent tous deux au superfluide, la réponse est moins évidente. Si A et B ont le même Ψ, leur interaction sera forte et cela constituera la cohésion du superfluide. Si A et B appartiennent à des filets voisins, il faut d'abord expliquer pourquoi, précisément, la délocalisation s'arrête entre les deux filets. Sans quoi, on ne pourrait pas parler de deux filets. Il doit exister entre eux des décalages de potentiel dus au gradient de vitesse. Les distributions de densité seront décalées dans les deux filets et l'atome A, du filet 1, aura une grosse probabilité d'être réfléchi sur la surface de séparation de 1 et du filet 2. En raison de ce décalage, un élément de matrice de la

([7]) J. Winter, Considérations sur la théorie des liquides. *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1954, **24**, 1-33.

forme $\int \Psi(A)^2 \Psi(B)^2 \, dv_A \, dv_B$ sera forcément petit, et il n'y aura donc guère de viscosité intérieure.

Pourquoi, maintenant, la vitesse d'écoulement d'un film superficiel superfluide, ou film de Rollin, est-elle limitée supérieurement ? Cette vitesse étant de l'ordre de 50 à 100 cm/s, l'énergie cinétique est insuffisante pour produire une relocalisation au contact de la paroi. Il faudra faire appel à une image purement ondulatoire ou optique. Il doit exister une barrière de potentiel à la surface de la paroi, qui s'oppose à la pénétration de $\Psi(A)$. Si l'énergie cinétique de A est suffisante, il y aura franchissement de la barrière et absorption superficielle. Il y aura donc, comme dans tout écoulement hydrodynamique, une couche de Prandtl et le phénomène du film de Rollin, sans viscosité, s'évanouira. Il ne s'agit ici, bien entendu, que d'hypothèses.

Manuscrit reçu le 31 janvier 1958.

REVUE DES LIVRES

FRIEDEL (J.), **Les dislocations** (In-8 16-25, VIII-314 pages, avec 155 figures, Paris, Gauthier-Villars, 1956 ; broché : 3 500 F, cartonné : 3 800 F.)

L'étude des défauts cristallins et en particulier des dislocations s'est développée rapidement durant ces dernières années. La notion de dislocation joue un rôle important dans la physique des solides. On sait maintenant que leur présence altère non seulement les propriétés plastiques des cristaux, mais aussi un assez grand nombre d'autres propriétés intéressantes : par exemple la vitesse de croissance, les propriétés électromagnétiques, la diffusion, les effets des irradiations.

Cet ouvrage a pour but, une mise au point, pour le lecteur français des principales propriétés des dislocations. Il est issu d'un cours fait successivement à l'École des Mines de Paris, au laboratoire de l'I. R. S. I. D. à Saint-Germain-en-Laye et à la section de métallurgie appliquée du C. E. A.

Dans une première partie sont exposées les propriétés générales des dislocations : théorie élastique des dislocations, déplacement des dislocations, glissement, lacunes et atomes interstitiels, « montée » des dislocations, dislocations imparfaites, croissance des cristaux.

La seconde partie traite des ensembles de dislocations. Il semble qu'un bon cristal possède en général environ 10^6 à 10^7 dislocations par centimètre carré réparties suivant un réseau à trois dimensions. Les déformations plastiques multiplient ces dislocations jusqu'à des densités de 10^{10} à 10^{12} par centimètre carré au maximum. Ces dislocations s'empilent souvent les unes sur les autres d'une façon caractéristique qui durcit considérablement les cristaux. Un traitement thermique des cristaux déformés réduit la densité de leurs dislocations et leur rend une partie au moins de leur ductibilité ; les dislocations se réorganisent en des ensembles plus stables qui sont souvent des joints séparant des blocs cristallins faiblement désorientés. Les déformations de fluage à chaud combinent les effets des déformations et des traitements thermiques.

Enfin la troisième partie est consacrée aux interactions des dislocations avec d'autres défauts. Parmi ces défauts, les impuretés sont sans doute les plus importants, et quatre des cinq chapitres de cette partie développent leur étude assez compliquée et encore imparfaite. L'interaction des dislocations avec d'autres perturbations du réseau cristallin est considérée plutôt comme un moyen d'étude des dislocations présentes. On étudie l'action des dislocations sur la diffraction des rayons X, l'absorption optique, la conductibilité électrique et la saturation de l'aimantation.

Dario PÉCILE.

DECAULNE (P.), GILLE (J. C.) et PELEGRIN (M.), **Problèmes d'asservissements (avec solutions)**, 1 vol., 19 × 28 cm, 160 pages, 179 figures, Dunod, Paris, 1958 : relié 2 400 F.

Ce recueil est ordonné suivant le plan de l'ouvrage principal (Analyse dans *J. Physique Rad.*, Physique appliquée, 1957, **18**, 53 A), mais forme néanmoins un ensemble indépendant. La progressivité des exercices a été soigneusement étudiée et les principaux sont accompagnés d'une solution détaillée. Il n'intéresseront pas seulement l'étudiant. Le professeur trouvera des problèmes sur les notions fondamentales qu'il pourra adapter à son gré, et le technicien découvrira certainement dans ce livre des aspects auxquels il n'est pas accoutumé.

Pierre LAURENCEAU.

FRANÇON (M.), **Expériences de physiques. Expériences de démonstration.** (1 vol., 24 × 16 cm, 340 pages, 520 figures.) Éditions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale, Paris, 1958 : 3 000 F.

Au début du siècle un *Recueil d'expériences élémentaires de Physique*, auquel de nombreux physiciens français avaient apporté leur concours sous la direction d'Henri Abraham, paraissait en librairie. Cet ouvrage a rendu et rend encore de très grands services dans l'enseignement élémentaire.

L'ouvrage de M. Françon se place à un niveau plus élevé, en gros celui de la propédeutique des Facultés. Chargé de l'enseignement de la Physique du certificat S. P. C. N. à la Faculté des Sciences de Paris, enseignement qu'il conçoit à juste titre sous une forme très expérimentale, l'auteur décrit un grand nombre d'expériences dont certaines, en particulier en optique, sont très belles et très démonstratives. Le rappel des notions de bases correspondantes facilite la liaison des expériences entre elles et leur interprétation.

Destiné essentiellement aux étudiants ce livre rendra aussi de grands services aux professeurs du second degré pour l'illustration de leur enseignement et il contribuera certainement à éveiller des vocations de physiciens.

P. ROUARD.

SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE DES ACIDES BENZÉNOCARBOXYLIQUES. ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATION AUX BANDES ENREGISTRÉES

Par ANTONIO HIDALGO et F. GONZALEZ-SANCHEZ,
Instituto de Optica « Daza de Valdés », Madrid.
Instituto Nacional del Combustible, Zaragoza.

Résumé. — Nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge des douze acides benzénocarboxyliques entre 5 000 cm^{-1} (2 μ) et 400 cm^{-1} (25 μ). Les substances ont été étudiées à l'état solide par la méthode des comprimés de KBr.

Nous proposons une attribution des spectres qui permet d'attribuer la plupart des bandes observées aux vibrations de groupement déterminés (COOH, CH, noyau benzénique). Les spectres montrent l'existence d'association complexe dans ces molécules.

Abstract. — Infrared absorption spectra of the twelve benzenocarboxylic acids have been recorded in the region from 5 000 cm^{-1} (2 μ) to 400 cm^{-1} (25 μ). The substances were investigated in the solid state by the KBr pellets method.

Through the use of the comparison method, an attempt has been made to relate several series of frequencies to particular vibrational modes. The spectra show the presence of a strong and complex association in all these acids.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge des acides benzénocarboxyliques avec un spectromètre Hilger D.209 en utilisant successivement des prismes de LiF, NaCl, et KBr, dans un domaine spectral qui s'étend de 2 à 25 μ (5 000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}).

Les acides benzénocarboxyliques apparaissent fréquemment comme produits de dégradation dans l'oxydation de plusieurs substances naturelles ou synthétiques.

On ne trouve pas, à notre connaissance, dans la littérature, d'études spectroscopiques sur l'ensemble de ces composés. Un certain nombre de travaux ont été poursuivis sur les acides benzoïque et phtalique par Flett [1], Hadzi et Sheppard [2], Bratoz, Hadzi et Sheppard [3], Randall et coll. [4], Hausdorff [5] et Kohlrausch [6]. Le spectre de l'acide melitique se trouve dans l'article de Cannon et Sutherland [7].

Les composés étudiés ont été préparés par l'un de nous [8] et leur pureté soigneusement contrôlée atteint aux moins 99 %.

Les composés cristallisés ont été étudiés par la méthode des comprimés de KBr avec des concentrations comprises entre 0,1 et 0,5 %. Quelquefois on observe, en utilisant les comprimés de KBr, des divergences entre les enregistrements obtenus par cette méthode et les méthodes courantes, mais nos spectres concordent d'une manière satisfaisante avec ceux qui ont précédemment été effectués avec la technique au nujol [9]. Dans ces conditions, les avantages de la technique des comprimés de KBr sont bien connus.

Dans la figure 1 se trouvent les spectres d'absorption infrarouge des acides benzénocarboxyliques et dans le tableau I la position (cm^{-1}) des bandes enregistrées.

Identifications des fréquences observées avec des modes de vibration

Lorsqu'on regarde attentivement les spectres obtenus, on constate des analogies très nettes entre certaines bandes, en passant d'un composé à un autre, ce qui permet de définir des suites de bandes que nous indiquons dans les tableaux II, III et IV.

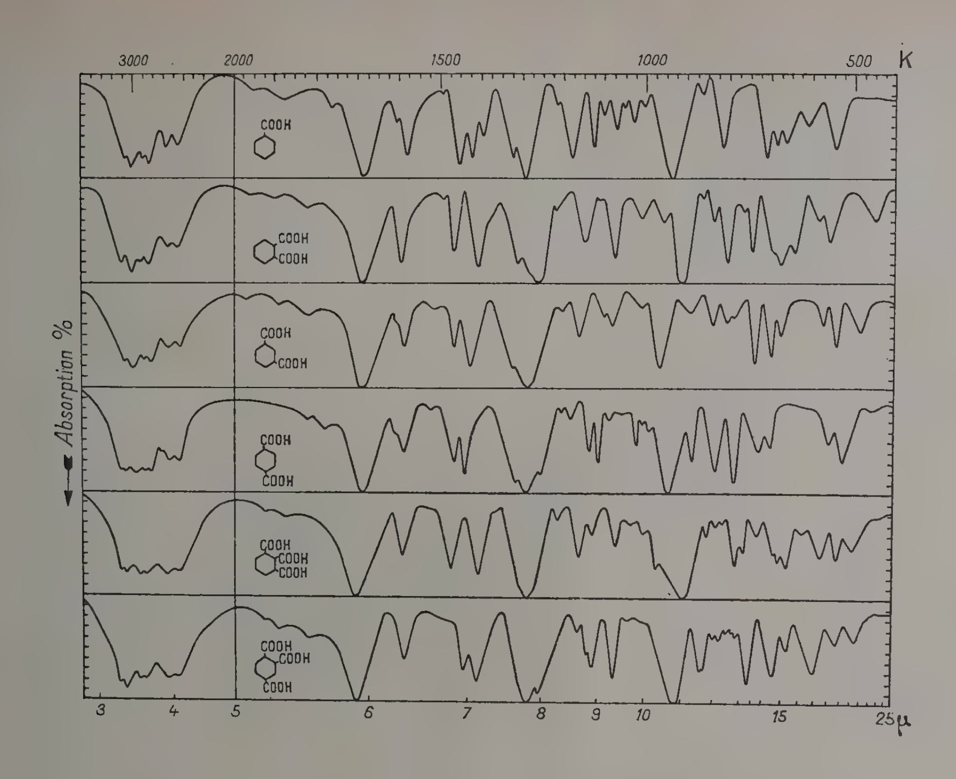
Pour l'attribution des bandes infrarouges observées à des modes de vibration, nous utiliserons la méthode comparative [10] et les résultats bien acquis pour d'autres molécules [11, 12, 13, 14 et 15].

A. **Région 3 500-2 000 cm^{-1}.** — Les acides carboxyliques, à l'état monomère, présentent une bande forte et aiguë vers 3 600 cm^{-1} : elle provient de la vibration de valence du groupement OH. Or la plupart des acides organiques, à l'état solide et à l'état liquide, se trouvent associés par les groupements oxhydriles et la fréquence correspondantes abaisse vers 3 200-2 500 cm^{-1}.

Tous les acides benzénocarboxyliques étudiés sont des polyacides, sauf l'acide benzoïque. Cette caractéristique peut permettre la formation de liaison hydrogène, non seulement intermoléculaires, mais aussi intramoléculaires et l'existence de polymères de degré supérieur aux dimères.

Les acides benzénocarboxyliques ne présentent aucune bande vers 3 600 cm^{-1} qui puisse être attribuée aux vibrations de valence des OH libres. Au contraire, entre 3 200 et 2 400 cm^{-1}, il y a une série de bandes larges qui peuvent être assignées aux vibrations des hydroxyles associés de différentes manières et aux vibrations de valence du groupement CH aromatique.

Le tableau I montre les huit séries de bandes qui


3000
2000
1500
1000
500
K
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
Absorption %
3
4
5
6
7
8
9
10
15
25μ

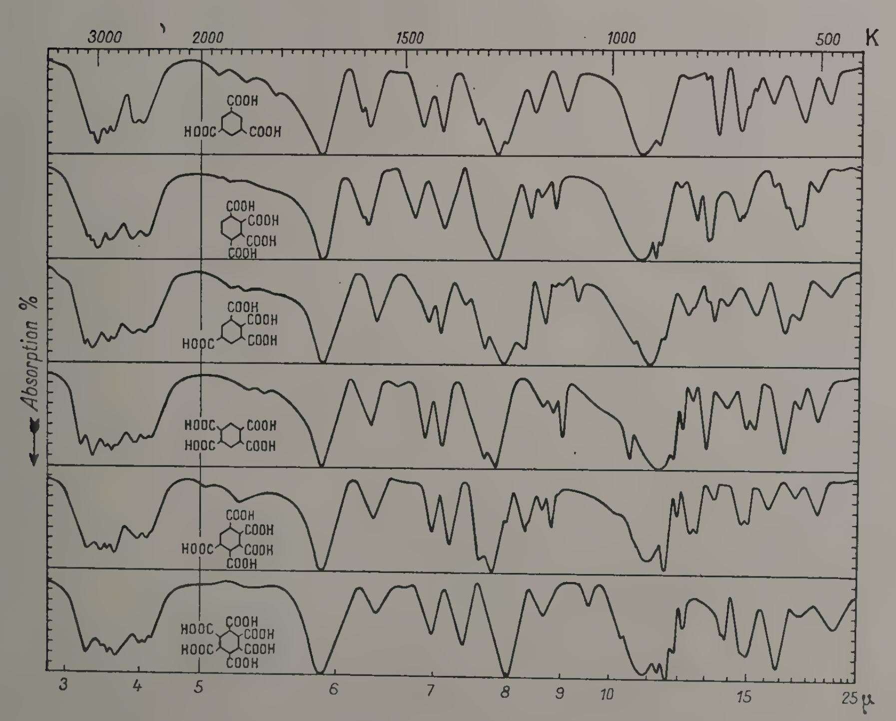

3000
2000
1500
1000
500
K
COOH
HOOC
COOH
Absorption %
3
4
5
6
7
8
9
10
15
25μ

FIG. 1.

apparaissent dans cette région. La série II, qui se présente avec une grande régularité, et qui manque dans les acides penta et hexasubstitués, peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement CH correspondant aux vibrations 2 ou 13 selon la notation de Wilson [16] pour le benzène. La série III doit probablement être causée par la combinaison d'une vibration OH et la vibration 7*a* du CH du benzène. Les six autres séries sont évidemment produites par les groupements OH des molécules des acides associés.

On remarque aussi que l'acide hexasubstitué présente dans son spectre sept bandes correspondant aux séries I, III, IV, VI et VII. Comme dans ce composé le groupement CH n'existe pas, toutes ces bandes doivent être attribuées aux vibrations du groupement OH associé, ce qui confirme notre attribution pour le reste des acides. Le dépla-

TABLEAU I

Nombre d'ondes en cm^{-1} des bandes enregistrées

1	1,2	1,3	1,4	1,2,3	1,2,4	1,3,5	1,2,3,4	1,2,3,5	1,2,4,5	penta	hexa
3 070	3 110	3 070	3 118	3 110	3 112	3 075	3 110	3 145	3 190	3 125	3 118
3 015	3 018	2 999	3 067	3 065	3 064	3 004	3 066	3 064	3 064	2 996	2 948
2 889	2 921	2 881	2 972	2 930	2 922	2 917	3 002	3 910	2 935	2 925	2 912
2 835	2 852	2 821	2 881	2 875	2 860	2 857	2 871	2 850	2 864	2 857	2 842
2 732	2 650	2 659	2 822	2 660	2 657	2 705	2 659	2 656	2 810	2 607	2 595
2 669	2 547	2 540	2 711	2 541	2 541	2 658	2 550	2 537	2 642	2 535	2 546
2 608	1 689	1 689	2 658	1 704	1 698	2 547	1 703	2 495	2 532	2 492	2 490
2 552	1 592	1 585	2 550	1 590	1 582	1 704	1 602	1 701	2 492	1 704	1 705
1 953	1 488	1 510	1 686	1 470	1 440	1 604	1 590	1 570	1 704	1 575	1 568
1 876	1 464	1 462	1 585	1 404	1 409	1 585	1 476	1 473	1 581	1 434	1 430
1 765	1 404	1 422	1 464	1 280	1 288	1 455	1 404	1 441	1 450	1 390	1 354
1 686	1 308	1 320	1 423	1 210	1 255	1 407	1 277	1 412	1 410	1 316	1 247
1 602	1 280	1 285	1 314	1 157	1 159	1 323	1 193	1 353	1 305	1 285	1 158
1 582	1 250	1 200	1 285	1 125	1 140	1 279	1 168	1 307	1 278	1 251	1 049
1 493	1 212	1 159	1 252	1 070	1 127	1 255	1 132	1 263	1 622	1 203	967
1 452	1 149	1 098	1 205	1 035	1 072	1 179	927	1 209	1 136	1 198	912
1 420	1 142	1 079	1 180	1 000	1 035	1 109	893	1 156	1 115	1 163	880
1 393	1 107	1 004	1 134	920	982	924	880	1 142	953	1 140	863
1 320	1 072	932	1 113	904	925	883	831	1 120	882	1 126	847
1 290	1 008	887	1 082	848	867	768	792	1 077	845	982	822
1 212	977	835	1 020	824	858	743	765	943	822	936	727
1 177	910	799	1 002	809	831	686	760	909	799	917	720
1 125	857	780	990	778	815	670	689	862	767	869	681
1 100	832	732	944	757	796	651	682	818	716	836	666
1 070	800	694	883	725	777	611	670	804	670	805	598
1 051	756	670	783	683	765	537	608	767	650	790	542
1 029	741	567	733	675	746	475	577	756	580	746	455
1 003	692	537	668	654	687		554	718	540	684	
935	673	480	648	615	655		537	648	497	668	
859	637		554	572	589		501	578		616	
812	578		524	534	536			545		550	
707	555			495	490			470		500	
686	422										
661											
612											
546											

TABLEAU II

Acides	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	—	3 070	3 015	2 889	2 835	2 669	2 552	— cm^{-1}
1,2	3 110	—	3 018	2 921	2 852	2 650	2 547	—
1,3	—	3 070	2 999	2 881	2 821	2 659	2 540	—
1,4	3 118	3 067	2 972	2 881	2 822	2 658	2 550	—
1,2,3	3 110	3 065	—	2 930	2 875	2 660	2 541	—
1,2,4	3 112	3 064	—	2 922	2 860	2 657	2 541	—
1,3,5	—	3 075	3 004	2 917	2 857	2 658	2 547	—
1,2,3,4	3 110	3 066	3 002	—	2 871	2 659	2 550	—
1,2,3,5	3 145	3 064	—	2 910	2 850	2 656	2 537	2 495
1,2,4,5	3 190	3 064	—	2 935	2 864	2 642	2 532	2 492
penta	3 125	—	2 996	2 925	2 857	2 607	2 535	2 492
hexa	3 118	—	2 948	2 912	2 842	2 595	2 546	2 490

cement de la bande de la série III, dans cet acide hexasubstitué, peut s'expliquer par la disparition de la composante CH.

B. **Région 2 000-1 625 cm⁻¹.** — Tous les acides étudiés ont, dans cette région, une bande vers 1 700 cm⁻¹, série IX, tableau III, provoquée par la vibration de valence du groupement C=O.

La position de cette bande, dans l'acide benzoïque et dans les trois acides disubstitués, est en accord avec les données existant dans la littérature. Pour les acides plus substitués, cette bande se déplace de la même façon que la bande correspondante de l'acide benzoïque, lorsqu'on y introduit des groupes fortement électrophiles.

C. **Région 1 625-1 225 cm⁻¹.** — Dans cette région doivent apparaître les vibrations de valence C—C du noyau benzénique et celle correspondant aux groupement COOH, qui peuvent être considérés, selon les différents auteurs, comme vibration de valence du groupement C—O ou déformation plane du OH. Le tableau III montre

TABLEAU III

Acides	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
1	1 686	1 582	1 452	1 420	1 320	1 290 cm⁻¹
1,2	1 689	1 592	1 464	1 404	1 308	1 280
1,3	1 689	1 585	1 462	1 422	1 320	1 285
1,4	1 686	1 585	1 464	1 423	1 314	1 285
1,2,3	1 704	1 590	1 470	1 404	—	1 285
1,2,4	1 698	1 582	1 440	1 409	—	1 288
1,3,5	1 704	1 585	1 455	1 407	1 323	1 279
1,2,3,4	1 703	1 590	1 476	1 404	—	1 277
1,2,3,5	1 701	1 570	1 441	1 412	1 307	1 263
1,2,4,5	1 704	1 581	1 450	1 410	1 305	1 278
penta	1 704	1 575	1 434	1 390	1 316	1 285
hexa	1 705	1 568	1 430	1 354	—	1 247

les cinq séries de bandes, qui apparaissent dans cette région.

La série X correspond à la vibration de valence des atomes de carbone du noyau benzénique (8a selon la notation de Wilson pour le benzène). Cette série présente une grande régularité et se trouve très peu perturbée par rapport à la vibration correspondante du benzène. La même chose peut se dire de la série XI, qui correspond à la vibration 19a du benzène.

La série XIII, qui manque dans certains acides, peut-être parce qu'elle se trouve cachée par la bande XIV très proche (correspondant aux groupes COOH et la plus intense de tout le spectre), peut être attribuée à la vibration des atomes de carbone du noyau benzénique, 19 *b* selon la notation de Wilson. Cette vibration a pour origine le dédoublement d'une vibration doublement dégénérée du benzène, par la perte de symétrie due à l'introduction de substituants dans le noyau benzénique.

Les séries XII et XIV, qui apparaissent avec une grande régularité dans tous les spectres, sont causées par les vibrations du groupe COOH.

D. **Région 1 225-1 015 cm⁻¹.** — Dans cette région doivent apparaître les vibrations de déformation plane du groupe CH du noyau benzénique et les vibrations de déformation de la liaison C—COOH et du groupe COOH.

Les bandes enregistrées présentent un grand désordre qui empêche de trouver aucune série dans cette région.

E. **Région au-dessous de 1 015 cm⁻¹.** — Cette région se présente comme très compliquée ; les effets suivants peuvent y être superposés :

a) Vibrations de déformation gauche du groupement CH ;

b) Vibrations de déformation du noyau benzénique ;

c) Vibrations de déformation gauche du noyau benzénique ;

d) Vibrations de déformation gauche du OH associé ;

e) Vibrations des chaînes O=C—O et C—C=O ;

f) Vibrations (de fréquences très basses) produites par des molécules associées.

Malgré tout, dans le tableau IV on note le groupement en séries de certaines fréquences.

TABLEAU IV

Acides	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
1	1 003	—	935	707	612	546	— cm⁻¹
1,2	1 008	977	910	692	578	555	422
1,3	1 004	—	932	694	567	537	480
1,4	1 002	990	944	668	554	524	—
1,2,3	1 000	—	904	683	572	534	495
1,2,4	982	—	925	687	589	536	490
1,3,5	—	—	924	686	611	537	475
1,2,3,4	—	—	927	670	577	537	501
1,2,3,5	943	—	909	648	578	545	470
1,2,4,5	953	—	882	670	580	540	497
penta	982	936	917	668	616	550	500
hexa	967	—	912	666	598	542	455

Les séries XV et XVI sont assignées aux vibrations de déformation plane des C—C du noyau benzénique correspondant aux vibrations 1 et 12 du benzène (notation de Wilson), et les XVIII, XIX, XX et XXI à des vibrations de déformation gauches du même vibrateur, correspondant aux vibrations 4, 6ab et 16ab du benzène selon la notation de Wilson.

La série XVII correspond aux vibrations de déformation gauche du groupe OH, et est caractéristique des acides associés.

Manuscrit reçu le 21 janvier 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] St. Flett (M.), *J. Chem. Soc.*, 1951, 962.
[2] Hadzi (D.) et Sheppard (N.), *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A **216**, 247.
[3] Bratoz (S.), Hadzi (D.) et Sheppard (N.), *Spectrochim. Acta*,, 1956, **8**, 249.
[4] Randall (H. M.), Fowler (R. C.), Fuson (N.) et Dangl (J. R.), Infrared determination of organic structures, Van Nostrand, New York, 1949.
[5] Hausdorff (H.), *Applied Spectroscopy*, 1954, **8**, 3.
[6] Kohlrausch (K. W. F.), Ramanspektren, Leipzig, 1943.
[7] Cannon (C. G.) et Sutherland (G. B. B.), *Spectrochim. Acta*, 1951, **4**, 373.
[8] Gonzalez-Sanchez (F.), *Combustibles* (Zaragoza), 1956, **16**, 79.
[9] Gonzalez-Sanchez (F.), *Combustibles* (Zaragoza), 1956, **16**, 129.
[10] Lecomte (J.), Méthodes utilisées au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne pour l'interprétation des spectres moléculaires, Desoer, Liège, 1948.
[11] Barnes (R. B.), Gore (R. C.), Stafford (R. W.) et Williams (V. Z.), *Analyt. Chem.*, 1948, **20**, 402.
[12] Thompson (H. W.), *J. Chem. Soc.*, 1948, 328.
[13] Colthup (N. B.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 397.
[14] Bellamy (L. J.), The infrared spectra of complex molecules, Methuen & Co. Ltd., London, 1954.
[15] Randle (R. R.) et Whiffen (D. F.), Molecular Spectroscopy, Institute of Petroleum, London, 1955.
[16] Wilson (E. B.), *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 706.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME 19, MAI 1958, PAGE 541.

LES DENSITÉS DE COUPLE ET LES PSEUDO-ROTATIONS DANS LA THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ DE LAVAL

Par Y. LE CORRE,

Laboratoire de Physique Théorique, Collège de France, Paris.

Résumé. — On insiste sur l'importance de la définition du système de référence auquel on rapporte tension et déformation. La partie antisymétrique du tenseur de déformation n'est pas une rotation. Le tenseur des efforts n'est pas nécessairement symétrique. Cependant, si seule la déformation apparente est imposée, l'énergie de déformation est extrêmale lorsque le tenseur des efforts appliqués est symétrique. On montre que la théorie de Voigt appliquée à des cristaux pyroélectriques conduit à des densités de couple en volume. On discute enfin l'aspect phénoménologique des théories de Voigt et de Laval.

Abstract. — The definition of the reference system to which stress and strain are related is very important. The antisymmetric part of the strain tensor is not a rotation. The stress tensor is not necessarily symmetric. However, if the apparent strain alone is imposed, the deformation energy is extremum when the applied stress tensor is symmetric. We show that the Voigt theory, applied to pyroelectric crystals, leads to volume-couples. Finally we discuss the phenomenological aspect of the theories of Voigt and Laval.

I. Introduction. — En 1950, J. Laval [1] reprend la théorie atomique de Max Born [2] et démontre que le nombre des constantes élastiques indépendantes d'un cristal triclinique s'élève à 45 tandis que la théorie classique n'en prévoit que 21.

J. Laval a, par la suite, perfectionné la théorie atomique [3] et tenu compte des énergies triatomiques [4].

L'étude de la propagation des ondes élastiques dans le phosphate monoammonique [5] et dans le quartz [6] confirme la théorie de Laval (*fig.* 1).

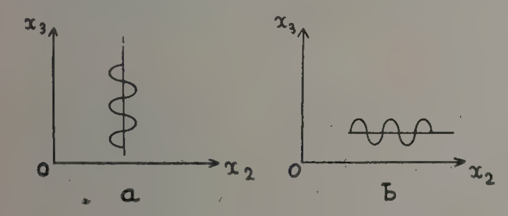


FIG. 1. — L'axe Ox_3 est pris suivant l'axe d'ordre 3, 4 ou 6 d'un cristal rhomboédrique, quadratique ou hexagonal.
La théorie de Voigt affecte la même vitesse de propagation aux ondes transversales *a* et *b*. La théorie de Laval leur affecte, au contraire, deux vitesses différentes.

Nous avons retrouvé les résultats de Laval par un processus macroscopique en montrant que le tenseur d'effort n'est pas nécessairement symétrique [7, 8]. Il en résulte que la partie symétrique du tenseur de déformation ne suffit pas pour définir l'énergie de déformation d'un cristal ; il faut tenir compte de la partie anti-symétrique qui s'apparente à une rotation, mais que nous préférons appeler « pseudo-rotation ».

Cet article est un complément à la référence [8] ; nous y préciserons la signification de la pseudo-rotation et donnerons un schéma simple de cristal soumis à une densité de couple en volume. La théorie atomique classique de l'élasticité sera enfin critiquée sous son aspect phénoménologique.

Il est utile de préciser les notations :

1) *Indices :* Les indices sont notés différemment selon qu'ils courent de 1 à 3, de 1 à 6 ou de 1 à 9.

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \eta = 1, 2, 3.$
$r, s = 1, 2, 3, 4, 5, 6.$
$\lambda, \mu = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9.$

Les indices r, s ou λ, μ représentent un couple de deux indices $\alpha\beta$ selon les tableaux :

$\alpha\beta$	11	22	33	23 ou 32	31 ou 13	12 ou 21
r	1	2	3	4	5	6

$\alpha\beta$	11	22	33	23	31	12	32	13	21
λ	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Ox_α axe de référence,
x_α coordonnée,
U_α déplacement.

2) *Efforts :*

$T_{\alpha\beta}$: tenseur des efforts, symétrique ou non.

T_λ : écriture à un seul indice en théorie de Laval.

$X_{\alpha\beta}$ ou $X_r = \dfrac{T_{\alpha\beta} + T_{\beta\alpha}}{2}$: partie symétrique du tenseur des efforts.

$\Omega_\gamma = \dfrac{T_{\alpha\beta} - T_{\beta\alpha}}{2}$ (permutation $\alpha\beta\gamma$ impaire) : partie anti-symétrique du tenseur des efforts.

Θ_α : composante du couple par unité de volume.

T_r : tenseur des efforts symétrique de Voigt.

3) *Déformations :*

$t_{\alpha\beta} = \frac{\partial U_\alpha}{\partial x_\beta}$: tenseur des déformations.

$e_{\alpha\beta}$: tenseur des déformations de Brillouin.

$\tau_{\alpha\beta}$ ou $\tau_r = \frac{t_{\alpha\beta} + t_{\beta\alpha}}{2}$: partie symétrique du tenseur des déformations.

$\omega_\gamma = \frac{t_{\alpha\beta} + t_{\beta\alpha}}{2}$: (permutation $\alpha\beta\gamma$ impaire), pseudo-rotation, partie antisymétrique de $t_{\alpha\beta}$.

$S_1 = \tau_1$, $S_2 = \tau_2$, $S_3 = \tau_3$: extensions.

$S_4 = 2\tau_4$, $S_5 = 2\tau_5$, $S_6 = 2\tau_6$: cisaillements.

4) *Coefficients élastiques :*

$\mathfrak{N}_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ ou $\mathfrak{N}_{\lambda\mu} = \frac{\partial T_\lambda}{\partial t_\mu} = \frac{\partial T_\mu}{\partial t_\lambda}$: modules de Laval

$C_{rs} = \frac{\partial T_r}{\partial S_s} = \frac{\partial T_s}{\partial S_r}$: modules de Voigt.

$Q_{\alpha\lambda} = \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial T_\lambda}$: coefficient de pseudo-rotation.

$Q_{\alpha r} = \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial T_r}$: coefficient de pseudo-rotation dans le cas où $T_{\beta\gamma} = T_{\gamma\beta} = T_r$.

5) *Compliances élastiques :*

$\mathcal{S}_{\lambda\mu} = \frac{\partial t_\lambda}{\partial T_\mu} = \frac{\partial t_\mu}{\partial T_\lambda}$: compliances de Laval.

$s_{rs} = \frac{\partial S_r}{\partial T_s} = \frac{\partial S_s}{\partial T_r}$: compliances de Voigt.

II. **Théorie de Laval.** — 1) Définition d'une déformation homogène. — Considérons un cristal et appliquons-lui des efforts mécaniques tels que sa déformation soit homogène. On dit qu'une déformation est homogène si elle conserve la triple périodicité du milieu cristallin. Dans une telle déformation le parallélépipède qui limite la maille élémentaire se transforme dans une affinité géométrique, les positions moyennes des différents noyaux qui la compose subissent des translations relatives, enfin les densités électroniques sont perturbées.

La déformation homogène que nous considérons ici est différente de celle que l'on définit mathématiquement en supposant, après Lord Kelvin, que le milieu est homogène à toute échelle. La structure atomique ne permet pas de définir les déformations et les tensions à l'échelle de la maille cristalline. Les volumes élémentaires que l'on considère habituellement doivent contenir un grand nombre d'atomes. La notion de dérivation d'une fonction devient délicate.

2) Définition du tenseur des déformations. — Dans l'affinité géométrique un point de coordonnées x_β subit un déplacement U_α, le tenseur des déformations est défini par ses composantes :

$$t_{\alpha\beta} = \frac{\partial U_\alpha}{\partial x_\beta}.$$

Il est constant dans tout le cristal pour une déformation homogène.

$t_{\alpha\beta}$ est contrevariant en α et covariant en β.

En axes orthonormés la considération de la variance est inutile et on peut définir la partie symétrique $\tau_{\alpha\beta}$ (ou τ_r) et la partie anti-symétrique ω_γ.

La partie symétrique $\tau_{\alpha\beta}$ est représentable par un ellipsoïde. La partie antisymétrique ω_γ est représentable par un vecteur axial. Nous dirons que ω_γ est la composante d'une pseudo-rotation. Contrairement à une idée fort répandue, une pseudo-rotation n'est pas une rotation. La pseudo-rotation est un tenseur, la rotation n'en est pas un. Il y a rotation quand l'ellipsoïde d'inertie du cristal a tourné par rapport au trièdre de référence. La figure 2 décrit une pseudo-rotation compatible avec une rotation nulle (b) et une rotation sans pseudo-rotation (c).

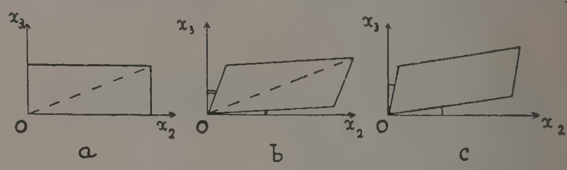


Fig. 2. — Le rectangle a subi une pseudo-rotation sans rotation en b (le diagonale hachurée n'a pas tourné et les deux angles marqués en O sont inégaux), et une rotation sans pseudo-rotation en c (la diagonale a tourné et les angles sont égaux).

3) Définition du tenseur des efforts. — Cette déformation s'accompagne de tensions à l'intérieur du cristal. Nous définirons ces tensions dans un repère orthonormé $Ox_1\,x_2\,x_3$, c'est-à-dire que les tensions seront liées au système de référence et au cristal avant sa déformation.

Traçons un plan perpendiculaire à l'axe Ox_β qui sépare le cristal en deux régions I et II. Nous définissons la tension $T_{\alpha\beta}$ comme étant la force par unité de surface exercée par la région II sur la région I dans la direction Ox_α.

Si on effectue un changement d'axe dans le cristal (avant sa déformation), les composantes $T_{\alpha\beta}$ se transforment comme les composantes d'un tenseur du second ordre covariant en α et contrevariant en β.

Dans un repère orthonormé il n'y a pas de distinction à faire entre covariance et contrevariance de sorte que l'on peut définir la partie symétrie $X_{\alpha\beta}$ (ou X_r) et la partie antisymétrique Ω_γ du tenseur des efforts. $X_{\alpha\beta}$ est représentable par un ellipsoïde et Ω_γ par un vecteur axial.

4) DÉFINITION DE LA DENSITÉ DE COUPLE EN VOLUME. — La déformation homogène envisagée peut également engendrer des densités de couple en volume de composantes Θ_α.

On peut démontrer que cette densité de couple est nulle, en général, si les forces de liaison inter-atomique sont centrales, c'est-à-dire si elles dérivent d'énergies relatives $w_{AB}(r_{AB})$ qui ne sont fonction que de la distance relative de deux atomes A et B.

Nous verrons cependant ultérieurement, en théorie de Voigt, que le champ coulombien créé dans un cristal piézoélectrique déformé, peut, sous l'effet de certaines conditions aux limites, engendrer une densité de couple en volume. On admet actuellement que les forces entre atomes ne sont pas centrales. Une déformation du cristal peut s'accompagner de la création d'une densité de couple en volume. La figure 3 tente d'en donner un exemple,

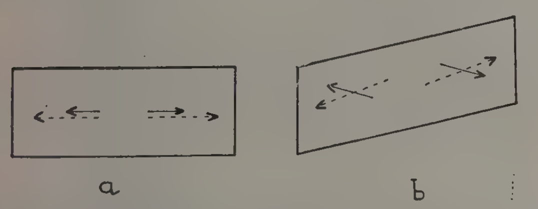


FIG. 3. — *a*) Maille non déformée d'un cristal antiferroélectrique ayant un centre et un plan de symétrie. La maille contient deux motifs à polarisation antiparallèles, les champs créés par les mailles voisines sur chaque motif sont également antiparallèles et colinéaires aux polarisations.

b) La maille est déformée, le plan de symétrie disparaît mais le centre de symétrie est conservé.

Les polarisations et les champs ne sont plus colinéaires, le cristal est soumis à un couple en volume.

elle montre que dans un cristal anti-ferroélectrique une telle densité de couple peut être créée par l'action du champ électrique local sur la polarisation ionique. Le raisonnement est aussi valable pour tout cristal dont les ions sont polarisés et pour d'autres champs que les champs électriques ou magnétiques.

5) CONDITION D'ÉQUILIBRE D'UN PARALLÉLÉPIPÈDE. — Considérons, dans un cristal dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre, un parallélépipède rectangle contenant un grand nombre d'atomes, ses dimensions linéaires étant par exemple de l'ordre du micron. Déformons le cristal, la déformation du petit parallélépipède étant sensiblement homogène. Le parallélépipède est en équilibre après sa déformation si la somme des efforts qu'il subit n'a ni résultante, ni couple résultant.

On en tire la relation suivante entre la densité de couple en volume Θ_α et la partie anti-symétrique du tenseur des efforts :

$$\Theta_\alpha = -2\,\Omega_\alpha = T_{\beta\gamma} - T_{\gamma\beta} \text{ (permutation } \alpha\beta\gamma \text{ pairé).}$$

Il est certain qu'il n'est pas possible d'appliquer une telle déformation homogène à tout le cristal en l'absence d'un champ électrique ou magnétique extérieur car les conditions aux limites ne peuvent être respectées par une densité de couple en volume Θ_α exercée mécaniquement. Cependant la

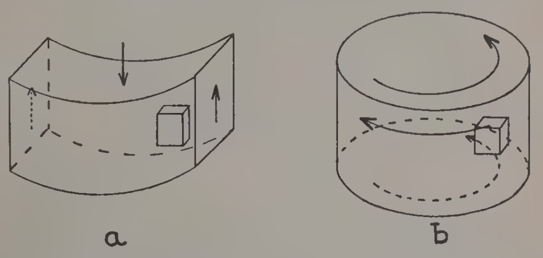


FIG. 4. — Parallélépipèdes soumis à des tenseurs d'effort asymétrique (si les forces ne sont pas centrales).

a) Le cristal est soumis à deux efforts tangents et à une pression répartie sur sa face supérieure.

b) Les deux bases du cylindre sont collées sur un support rigide et la face latérale est soumise à un couple.

figure 4 donne deux exemples de déformation non homogène ou un petit parallélépipède peut être soumis à un tenseur d'effort asymétrique dans un cristal déformé et en équilibre.

6) DENSITÉ D'ÉNERGIE ET COEFFICIENTS D'ÉLASTICITÉ. — La différentielle de la densité d'énergie se met sous la forme :

$$\mathrm{d}w = \sum_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta}\,\mathrm{d}t_{\alpha\beta} = \sum_\lambda T_\lambda\,\mathrm{d}t_\lambda$$

ou encore :

$$\mathrm{d}w = \sum_r X_r\,\mathrm{d}S_r + 2\sum_\alpha \Omega_\alpha\,\mathrm{d}\omega_\alpha.$$

Définissons les modules d'élasticité $\mathcal{N}_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ et les compliances élastiques $\mathcal{S}_{\alpha\beta,\gamma\delta}$:

$$\mathcal{N}_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial t_{\gamma\delta}} = \frac{\partial^2 w}{\partial t_{\alpha\beta}\,\partial t_{\gamma\delta}} = \frac{\partial T_{\gamma\delta}}{\partial t_{\alpha\beta}}$$

$$\mathcal{S}_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \frac{\partial t_{\alpha\beta}}{\partial T_{\gamma\delta}} = \frac{\partial^2\left[\sum_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta}\,t_{\alpha\beta} - w\right]}{\partial T_{\alpha\beta}\,\partial T_{\gamma\delta}} = \frac{\partial t_{\gamma\delta}}{\partial T_{\alpha\beta}}.$$

On constate que les coefficients $\mathcal{N}_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ et $\mathcal{S}_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ sont des tenseurs du quatrième ordre symétriques par rapport aux couples d'indices $\alpha\beta$ et $\gamma\delta$.

Admettons la loi de Hooke suivant laquelle ces coefficients sont des constantes, la densité d'énergie se met sous la forme :

$$w = \frac{1}{2}\sum_\lambda T_\lambda\,t_\lambda = \frac{1}{2}\sum_{\lambda\mu} \mathcal{N}_{\lambda\mu}\,t_\lambda\,t_\mu = \frac{1}{2}\sum_{\lambda\mu} \mathcal{S}_{\lambda\mu}\,T_\lambda\,T_\mu.$$

Les matrices $\mathcal{N}_{\lambda\mu}$ et $\mathcal{S}_{\lambda\mu}$ sont respectivement inverses ; il est implicitement supposé que ces matrices ne sont pas singulières.

7) Cas ou le tenseur des efforts est symétrique. — Il est facile d'appliquer à un cristal un tenseur d'effort symétrique de manière à réaliser une déformation homogène. Les déformations sont alors exprimées en fonction des tensions à l'aide de nouvelles compliances $\mathcal{S}'_{\alpha\beta,\gamma\delta}$:

$$t_{\alpha\beta} = \sum \mathcal{S}'_{\alpha\beta,\gamma\delta} T_{\gamma\delta}$$

avec :

$$\mathcal{S}''_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \frac{\mathcal{S}_{\alpha\beta,\delta\gamma} + \mathcal{S}_{\alpha\beta,\gamma\delta}}{2}.$$

Les nouvelles compliances $\mathcal{S}'_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ sont symétriques en γ et δ mais ne le sont pas en α et β de sorte que le tenseur des déformations n'est pas symétrique. Ainsi, en théorie de Laval, les déformation d'un cristal soumis à un tenseur d'effort *symétrique* se traitent à l'aide des 39 compliances $\mathcal{S}'_{\alpha\beta,\gamma\delta}$, ou encore à l'aide des 21 coefficients s_{rs} et des 18 coefficients de pseudo-rotation $Q_{\alpha r}$ définis par :

$$S_r = \sum s_{rs} T_s$$

$$\omega_\alpha = \sum Q_{\alpha r} T_r$$

avec :

$$s_{rs} = \frac{1}{4} [\mathcal{S}_{\alpha\beta,\gamma\delta} + \mathcal{S}_{\beta\alpha,\gamma\delta} + \mathcal{S}_{\alpha\beta,\delta\gamma} + \mathcal{S}_{\beta\alpha,\delta\gamma}]$$

$$Q_{\alpha r} = \frac{1}{2} [\mathcal{S}'_{\beta\gamma,r} - \mathcal{S}'_{\gamma\beta,r}] \text{ (permutation } \alpha\beta\gamma \text{ impaire).}$$

L'énergie de déformation ne contient pas les coefficients $Q_{\alpha r}$

$$w = \frac{1}{2} \sum T_r S_r = \frac{1}{2} \sum s_{rs} T_r T_s.$$

8) Cas ou la déformation apparente est seule imposée. — Une déformation apparente donnée S_r peut être réalisée d'une infinité de façons à l'aide de tenseurs asymétriques puisque la pseudo-rotation n'est pas déterminée.

Nous allons montrer que parmi toutes ces possibilités, celle qui nécessite le moins d'énergie est réalisée par un tenseur $T_{\alpha\beta}$ symétrique. En effet, écrivons la densité d'énergie élastique sous la forme :

$$w = w(S_r, \omega_\alpha).$$

La condition d'extrêmum, pour S_r donné, est :

$$\left(\frac{\partial w}{\partial \omega_\alpha}\right)_{S_r} = \Omega_\alpha = 0.$$

La partie anti-symétrique du tenseur $T_{\beta\gamma}$ est donc nulle. De plus, la stabilité du cristal impose que la différentielle seconde $\delta^2 w$ soit une forme quadratique définie positive en $\delta\omega_\alpha \, \delta\omega_\beta$. L'énergie est donc minimum quand le tenseur des efforts est symétrique.

III. **Théorie de Voigt.** — 1) Les hypothèses de la théorie de Voigt. — La théorie de Voigt suppose non seulement que le tenseur des efforts est symétrique mais encore que toute déformation peut être réalisée à l'aide d'un tel tenseur. Ceci exige que les coefficients de pseudo-rotation $Q_{\alpha r}$ soient indéterminés et, par conséquent, que la matrice $C_{\lambda\mu}$ soit singulière. En effet, si seuls les S_r sont déterminés en fonction des T_s, il faut que :

$$\mathcal{N}_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \mathcal{N}_{\alpha\beta,\delta\gamma} = C_{rs}.$$

Les modules d'élasticité sont donc symétriques en $\alpha\beta$ et $\gamma\delta$, en γ et δ et par suite en α et β. Le nombre des composantes indépendantes s'abaisse à 21 pour un cristal triclinique.

La théorie de Voigt n'est compatible avec elle-même que si son développement conduit à une densité nulle de couple en volume. Nous allons voir qu'il n'en est pas toujours ainsi.

2) Exemple, en théorie de Voigt, d'un solide soumis a une densité de couple. — Considérons un matériau pyroélectrique possédant un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe Ox_1 et appliquons-lui une déformation homogène S_4 ; il sera le siège d'un champ électrique $\mathbf{E}$, d'une induction $\mathbf{D}$ et d'une polarisation $\mathbf{P}$.

Nous noterons e_{24} et e_{34} ses coefficients piézoélectriques, ε_{22} et ε_{33} ses constantes diélectriques. On suppose pour simplifier que :

C_{14}, C_{24}, C_{34}, e_{21}, e_{22}, e_{23}, e_{31}, e_{32}, e_{33} et ε_{23} sont nuls.

Nous orientons l'axe Ox_3 suivant la direction de la polarisation spontanée $\mathbf{P}^0$ contenue dans le plan de symétrie.

Les équations de Voigt s'écrivent :

$$T_4 = C_{44} S_4 - e_{24} E_2 - e_{34} E_3$$

$$P_2 = e_{24} S_4 + \frac{\varepsilon_{22} - 1}{4\pi} E_2$$

$$P_3 = P_3^0 + e_{34} S_4 + \frac{\varepsilon_{33} - 1}{4\pi} E_3.$$

En l'absence de tout champ électrique appliqué de l'extérieur il existe une densité de couple en volume de nature électrique :

$$\Theta_{1\text{électrique}} = P_2 E_3 - P_3 E_2 \# - P_3^0 E_2.$$

Cette densité de couple dépend de la forme du cristal car la distribution du champ électrique dépend des conditions aux limites.

Nous choisissons une plaque parallélépipédique de grande étendue dans les directions Ox_1 et Ox_3

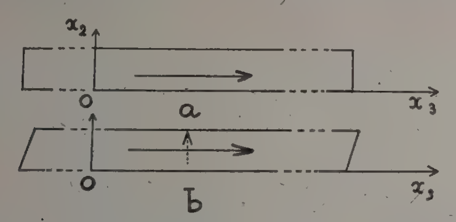


FIG. 5. — *a*) Cristal pyroélectrique taillé en forme de plaque, non déformé ; dans la région centrale le champ électrique est nul.

b) La plaque subit une déformation de composante t_{32}, un champ électrique apparaît parallèlement à Ox_2, créant une densité de couple en volume.

Noter qu'une telle déformation est réalisée quand une onde transversale se propage dans la direction Ox_2.

et d'épaisseur petite selon Ox_2 (*fig.* 5). Dans la région centrale de la plaque nous aurons :

$$E_1 = E_3 = 0$$

$$D_2 = 0.$$

Il vient donc :

$$T_4 = \left(C_{44} + \frac{4\pi\, e_{24}^2}{\varepsilon_{22}}\right) S_4$$

$$P_2 = -\frac{E_2}{4\pi} = \frac{e_{24}}{\varepsilon_{22}} S_4$$

$$P_3 = P_3^0 + e_{34}\, S_4.$$

La densité de couple électrique en volume est donc :

$$\Theta_{1\text{électrique}} = -P_3^0\, E_2 = 4\pi\, P_3^0 \frac{e_{24}}{\varepsilon_{22}} S_4$$

ou encore :

$$\Theta_{1\text{électrique}} = 4\pi\, P_3^0 \frac{d_{24}}{\varepsilon_{22}} T_4$$

où d_{24} est le coefficient piézoélectrique qui relie les charges aux tensions :

$$d_{24} = \frac{e_{24}}{C_{44} + \dfrac{4\pi\, e_{24}^2}{\varepsilon_{22}}}.$$

Pour une céramique piézoélectrique au titanate de baryum, le rapport $\Theta_{1\text{électrique}}/T_4$ est de l'ordre de 10^{-3}. Pour un monocristal il peut atteindre 10^{-2}. Pour un cristal de tourmaline où la valeur de la polarisation spontanée n'est pas connue, une valeur de P_3^0 aussi faible que 10^{-6} Coulomb/cm² conduit à un rapport de 10^{-3}.

Pour que la théorie de Voigt soit en accord avec elle-même il faudrait supposer que des couples atomiques d'une autre nature s'opposent exactement au couple électrique. Mais ces couples atomiques résultent d'actions à courte distance et ne dépendent pas de conditions aux limites tandis que le couple électrique en dépend. L'annulation des densités de couple en volume est donc impossible en général.

3) Théorie tensorielle de Brillouin. — Brillouin [9] a amélioré la présentation tensorielle de la théorie de Voigt ; il prend des axes cartésiens, le tenseur métrique est donc :

$$g_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} = \text{Symbole de Kronecker}).$$

Dans une déformation homogène, le ds^2 varie de

$$\delta\, ds^2 = \sum e_{\alpha\beta}\, \delta x_\alpha\, \delta x_\beta$$

avec :

$$e_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} + \sum_\gamma \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\alpha}\frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\beta}.$$

Le tenseur des déformations $e_{\alpha\beta}$ est évidemment symétrique de sorte qu'il ne comporte que 6 composantes indépendantes. Les coefficients d'élasticité sont les dérivées secondes de la densité d'énergie par rapport aux composantes $e_{\alpha\beta}$ du tenseur de déformation, ce sont donc les 21 coefficients de Voigt. Le formalisme de Brillouin ne s'applique qu'à l'espace vide qui est homogène à toute échelle, ou encore dans un réseau de points si ces points ont une symétrie sphérique. Dans un cristal, à l'échelle de la maille, le ds^2 n'a aucun sens.

4) Théorie atomique. — La théorie atomique de l'élasticité a été établie par Born [2] sur la base des forces centrales, puis généralisée par son école [10, 11]. Cette théorie fait état de relations entre les diverses composantes du champ de forces interatomiques. Ces relations (relations de Born) sont obtenues en écrivant que les forces exercées sur chaque atome dans une pseudo-rotation sont nulles.

Laval [1, 3] rejette les relations de Born et dénombre ainsi 45 constantes élastiques indépendantes dans un cristal triclinique.

Nous discutons, par ailleurs [12], les divers modèles de champs de forces interatomiques. Les conclusions principales sont les suivantes :

a) La théorie de Voigt suppose que l'énergie du cristal ne dépend que des distances relatives des ions entre eux.

b) La théorie de Laval permet de tenir compte du travail accompli par les couples appliqués aux atomes possédant un moment multipolaire.

c) Si chaque atome est un centre de symétrie et si le champ de force a un rayon d'action sensible, la théorie de Born impose les relations de Cauchy :

$$C_{23} = C_{44} \qquad C_{31} = C_{55} \qquad C_{12} = C_{66}$$

$$C_{14} = C_{56} \qquad C_{25} = C_{46} \qquad C_{36} = C_{45}.$$

d) Les mêmes hypothèses conduisent, en théorie de Laval, aux relations :

$$\mathcal{N}_{23} = \mathcal{N}_{44} \quad \mathcal{N}_{13} = \mathcal{N}_{55} \quad \mathcal{N}_{12} = \mathcal{N}_{66}$$
$$\mathcal{N}_{14} = \mathcal{N}_{89} \quad \mathcal{N}_{25} = \mathcal{N}_{79} \quad \mathcal{N}_{36} = \mathcal{N}_{78}$$
$$\mathcal{N}_{17} = \mathcal{N}_{56} \quad \mathcal{N}_{28} = \mathcal{N}_{46} \quad \mathcal{N}_{39} = \mathcal{N}_{45}.$$

e) Les écarts aux relations de Cauchy dans les cristaux où chaque atome est un centre de symétrie ne sont pas dus uniquement au fait que les forces ne sont pas centrales puisque les relations de Laval ne sont pas davantage vérifiées, mais proviennent principalement de l'action à grande distance du champ coulombien et des conditions aux limites à la surface.

5) Aspect phénoménologique de la théorie de Voigt. — Nous allons présenter une théorie phénoménologique qui met en évidence les hypothèses posées par les théories atomiques ou macroscopiques et permet de déceler les sources du désaccord entre les conclusions de Voigt et de Laval. Les points essentiels apparaîtront suffisamment sur un réseau orthorhomique plan contenant deux ions par maille.

Les axes sont centrés sur la position moyenne occupée par l'un des noyaux. L'énergie W par unité de surface du réseau déformé dépend de :

a_2 et a_3 : arêtes de la maille.

α : angle des axes Ox_2 et Ox_3 $\left(\alpha = \frac{\pi}{2}\right.$ à l'équilibre).

ξ_2 et ξ_3 : coordonnées cristallographiques de l'autre noyau.

$\psi_i(x_1, x_2)$: fonctions d'onde des électrons.
soit :

$$W = W[a_2, a_3, \alpha, \xi_2, \xi_3, \psi_i(x_1, x_2)]$$

mais ψ_i est une fonction des mêmes variables a_2, a_3, α, ξ_2, ξ_3 et des conditions aux limites L,
donc :

$$W = W(a_2, a_3, \alpha, \xi_2, \xi_3, L)$$

et, (I), pour des conditions aux limites déterminées

$$W = W_L(a_2, a_3, \alpha, \xi_2, \xi_3).$$

Supposons, (II), que les conditions aux limites L restent les mêmes au cours de la déformation, on aura des relations d'équilibre. Appelons $\mathcal{E}$ l'état du cristal à l'équilibre, sous nulle contrainte.

$$\left(\frac{\partial W_L}{\partial a_2}\right)_{\mathcal{E}} = \left(\frac{\partial W_L}{\partial a_3}\right)_{\mathcal{E}} = \left(\frac{\partial W_L}{\partial \alpha}\right)_{\mathcal{E}} = \left(\frac{\partial W_L}{\partial \xi_2}\right)_{\mathcal{E}} = \left(\frac{\partial W_L}{\partial \xi_3}\right)_{\mathcal{E}} = 0.$$

Pour simplifier les expressions ultérieures nous considérons une déformation où a_2 et a_3 restent constants et un cristal où $\dfrac{\partial^2 W}{\partial \xi_2 \, \partial \xi_3}$ est nul.

L'énergie de déformation se met sous la forme :

$$w_L = \delta^2 W_L = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W_L}{\partial \alpha^2}\right)\delta\alpha^2 + \left(\frac{\partial^2 W_L}{\partial \alpha \, \partial \xi_2}\right)\delta\alpha\,\delta\xi_2 + \left(\frac{\partial^2 W_L}{\partial \alpha \, \partial \xi_3}\right)\delta\alpha\,\delta\xi_3 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W}{\partial \xi_2^2}\right)\delta\xi_2^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W}{\partial \xi_3^2}\right)\delta\xi_3^2$$
$$+ \text{ termes du troisième ordre.}$$

Supposons, (III), que ξ_2 et ξ_3 sont toujours tels que W_L soit minimum, ils sont déterminés en fonction de $\delta\alpha$ par les relations :

$$\frac{\partial W_L}{\partial \xi_2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial W_L}{\partial \xi_3} = 0.$$

Il vient donc finalement :

$$w_L = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 W_L}{\partial \alpha^2} - \left(\frac{\partial^2 W_L}{\partial \alpha \, \partial \xi_2}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 W_L}{\partial \xi_2^2}\right)^{-1} - \left(\frac{\partial^2 W_L}{\partial \alpha \, \partial \xi_3}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 W_L}{\partial \xi_3^2}\right)^{-1}\right]\delta\alpha^2.$$

On constate que le crochet n'est autre que le coefficient C_{44} de la théorie de Voigt.

Les conditions aux limites L tiennent compte des tensions extérieures appliquées $\mathcal{T}$ et de la forme $\mathcal{F}$ du cristal. En théorie de Voigt et dans l'approximation de Hooke, W_L ne dépend pas implicitement de $\mathcal{T}$. C'est-à-dire que, en l'absence de champ électrique ou magnétique extérieur et hormis le cas des cristaux piézoélectrique ou piézomagnétiques (où l'énergie dépend de la forme $\mathcal{F}$), l'énergie de déformation ne dépend que de la déformation apparente $\delta\alpha$ ou S_4 de la maille cristalline.

Huang [10, 11] a repris récemment la théorie de Born suivant ces principes et arrive à la conclusion que les forces interatomiques doivent satisfaire à certaines « relations d'invariances » dont la nature physique nous échappe.

6) Aspect phénoménologique de la théorie de Laval. — En théorie de Laval, cette difficulté constatée par Huang n'existe pas car les « relations d'invariance » n'ont pas à être vérifiées.

Il faut reprendre les calculs à partir du moment où nous avons fait l'hypothèse (I). L'énergie W dépend des tensions appliquées $\mathcal{T}$ par l'intermédiaire des conditions aux limites L. En effet, $\mathcal{T}$ est défini dans un système d'axe lié au cristal libre de toute contrainte. La déformation doit être repérée dans le même système d'axes, elle est définie par la déformation apparente $\delta\alpha$ et par la pseudo-rotation ω.

W doit donc s'écrire :

$$W = W_{\mathcal{L}}(a_2, a_3, \alpha, \omega, \xi_2, \xi_3).$$

Les nouvelles conditions aux limites $\mathcal{L}$ ne dépendent pas, dans l'approximation de Hooke,

des tensions appliquées $\mathcal{T}$. Nous supposerons à nouveau, (II), que les conditions $\mathcal{L}$ ne varient pas au cours de la déformation.

On peut écrire une relation d'équilibre de plus que dans le cas précédent :

$$\left(\frac{\partial W_{\mathcal{L}}}{\partial a_2}\right)_{\mathcal{E}} = \left(\frac{\partial W_{\mathcal{L}}}{\partial a_3}\right)_{\mathcal{E}} = \left(\frac{\partial W_{\mathcal{L}}}{\partial \alpha}\right)_{\mathcal{E}} = \left(\frac{\partial W_{\mathcal{L}}}{\partial \omega}\right)_{\mathcal{E}} = \left(\frac{\partial W_{\mathcal{L}}}{\partial \xi_2}\right)_{\mathcal{E}} = \left(\frac{\partial W_{\mathcal{L}}}{\partial \xi_3}\right)_{\mathcal{E}} = 0.$$

Considérons à nouveau une déformation où a_2 et a_3 restent constants, l'énergie de déformation se met sous la forme :

$$w_{\mathcal{L}} = \delta^2 W = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W_{\mathcal{L}}}{\partial \alpha^2}\right)\delta\alpha^2 + \left(\frac{\partial^2 W_{\mathcal{L}}}{\partial \alpha\, \partial \omega}\right)\delta\alpha\,\delta\omega + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W_{\mathcal{L}}}{\partial \omega^2}\right)\delta\omega^2 + \left(\frac{\partial^2 W_{\mathcal{L}}}{\partial \alpha\, \partial \xi_2}\right)\delta\alpha\,\delta\xi_2 + \dots$$

Supposons, (III), que $\delta\xi_2$ et $\delta\xi_3$ sont toujours tels que $w_{\mathcal{L}}$ soit minimum, ils sont déterminés en fonction de $\delta\alpha$ et $\delta\omega$ par les relations

$$\frac{\partial w_{\mathcal{L}}}{\partial \xi_2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial w_{\mathcal{L}}}{\partial \xi_3} = 0.$$

Il viendra donc finalement :

$$w_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} A\,\delta\alpha^2 + B\,\delta\alpha\,\delta\omega + \frac{1}{2} C\,\delta\omega^2$$

qui sera identifiable avec :

$$w = \frac{1}{2}\left(\frac{\mathcal{N}_{44} + 2\mathcal{N}_{47} + \mathcal{N}_{77}}{4}\right)\delta\alpha^2 + \left(\frac{\mathcal{N}_{77} - \mathcal{N}_{44}}{2}\right)\delta\alpha\delta\omega + \frac{1}{2}(\mathcal{N}_{44} - 2\mathcal{N}_{47} + \mathcal{N}_{77})\,\delta\omega^2.$$

Ainsi la différence fondamentale entre les théories de Voigt et de Laval réside dans le fait que la première admet une invariance de l'énergie de déformation par rapport à toute pseudo-rotation. C'est faire une hypothèse gratuite sur la nature du champ de forces interatomique. Cette hypothèse ne peut être vérifiée que pour des champs de forces particuliers comme ceux de forces centrales.

Une pseudo-rotation de la maille n'est pas une rotation pure et simple : les densités électroniques et les positions relatives des ions s'en trouvent, en général, perturbées.

Les relations entre les forces atomiques introduites par Born et Huang sont obtenues en écrivant que l'énergie est invariante si on soumet le cristal à une rotation d'ensemble infiniment petite (1), laquelle est considérée comme une déformation particulière ; mais seule la pseudo-rotation est possible, qui n'est pas une rotation d'ensemble car si elle conserve la forme apparente du cristal elle en modifie la structure interne. L'énergie est fonction des pseudo-rotations.

IV. **Conclusion.** — On insiste sur le fait que le tenseur des efforts et celui des déformations doivent être repérés dans le même système d'axes, par exemple, dans des axes liés au cristal libre avant toute déformation. La partie antisymétrique du tenseur des déformations n'est pas une rotation ; nous l'appellerons « pseudo-rotation ».

Le tenseur des efforts n'est pas nécessairement symétrique mais, si seule la déformation apparente du cristal est imposée, l'énergie de déformation est extrêmale lorsque le tenseur des efforts appliqués est symétrique.

La théorie de Voigt n'est pas conséquente avec elle-même puisqu'elle affecte à un cristal pyroélectrique une densité de couple en volume qui peut être de l'ordre du centième des tensions appliquées. La théorie tensorielle de Brillouin ne s'applique pas aux cristaux car le ds^2 n'a aucun sens à l'échelle de la maille. L'aspect phénoménologique de la théorie de Laval montre que les pseudo-rotations sont des variables habituellement cachées dans les conditions aux limites.

L'énergie de déformation est invariante par rotation de par son caractère scalaire.

(1) Il s'agit d'une rotation par rapport aux axes de référence. Si les axes tournent dans cette rotation, l'invariance de l'énergie découle, en théorie de Laval, de son expression tensorielle.

Manuscrit reçu le 21 mars 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Laval (J.), Cours oral au Collège de France, 1950-1951.
[2] Born (M.), Dynamik der Krystallgitter, Teubner, 1915.
[3] Laval (J.), Congrès Solvay, rapports et discussions, Stoops, Bruxelles, 1952.
[4] Laval (J.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 247, 279, 369.
[5] Le Corre (Y.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1903.
[6] Zubov (V. G.) et Firsova (M. M.), *Kristallographia*, 1956, **1**, 546.
[7] Le Corre (Y.), *Thèses*, 1953, publié dans : *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1954, **77**, 1363 ; 1955, **78**, 33 et 1953, **76**, 464.
[8] Le Corre (Y.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 934.
[9] Brillouin (L.), Les tenseurs en mécanique et en élasticité, Masson, 1949.
[10] Huang (K.), *Proc. Roy. Soc.* A, 1950, **203**, 178.
[11] Born (M.) et Huang (K.), Dynamical theory of crystal lattices, Clarendon, 1954.
[12] Le Corre (Y.), *J. Physique Rad.*, 1958, à paraître.

L'EFFET SZILARD-CHALMERS SUR LES DÉRIVÉS BROMÉS. II. LES EFFETS CHIMIQUES DE L'IRRADIATION DU PARA-DIBROMOBENZÈNE DANS UN RÉACTEUR NUCLÉAIRE

Par R. HENRY, C. AUBERTIN et J. VALADE,

Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay,
Service des Radioéléments artificiels.

Résumé. — On a essayé de déterminer les formes chimiques du brome radioactif obtenu par irradiation du *p*-dibromobenzène dans une pile. On observe que les décompositions provoquées par le rayonnement γ de la pile interfèrent avec les réactions chimiques de l'atome de recul. Selon le flux de neutrons et de rayons γ, les proportions de radiobrome libre, sous forme oxydée ou réduite et de brome recombiné sous forme benzénique ou aliphatique, varient dans de larges proportions.

En conclusion, on admet que : 1° seulement une petite fraction de brome radioactif (3 % maximum) ne se sépare pas de la molécule mère ; 2° l'état chimique primaire du brome de recul semble être un état oxydé (Br^+ ou $Br^{\cdot}$). Le brome sous cette forme se recombine en fonction du flux pour donner des dérivés non benzéniques ; 3° un certain nombre de radicaux vivent probablement jusqu'à la mise en solution, où ils donnent des dérivés hydroxylés par contact avec l'eau (environ 3 %).

Abstract. — Chemical species of radiobromine obtained from pile-irradiated *p*-dibromobenzene have been studied.

γ-radiation-induced decomposition interferes with recoil atom chemical reactions. According to the magnitude of neutron and gamma fluxes, the abundances of free, oxidized or reduced radiobromine and of bromine recombined in benzenic or aliphatic compounds vary to a wide range.

It is therefore concluded that : 1° a small quantity only of radioactive bromine (3 % max.) does not break the chemical bond with the mother-molecule ; 2° chemical primary state of recoil bromine seems to be an oxidized one (Br^+ or $Br^{\cdot}$). This bromine recombines according to the flux so as to give some non benzenic derivatives ; 3° a slight proportion of radicals may live until the dissolution occurs, and gives hydroxylated derivatives by water reaction (about 3 %).

Introduction. — Dans un réacteur, le flux de neutrons est accompagné d'un flux de rayons gamma très intense formant des ions et des radicaux libres.

Aux effets chimiques des réactions nucléaires (effet Szilard-Chalmers) se superposent donc les effets des radiations ionisantes : l'orientation des transformations chimiques du brome de recul peut être modifiée d'après l'importance de ces derniers. Le phénomène est finalement complexe.

Pour l'étudier, nous nous sommes d'abord attachés aux effets généraux produits par les conditions d'irradiation, c'est-à-dire flux de neutrons, durée d'irradiation, position dans la pile (les rayons gamma étant beaucoup plus rapidement absorbés que les neutrons, le rapport des deux flux varie selon la position choisie dans la pile).

Nous avons essayé, ensuite, de déterminer les formes chimiques du brome radioactif ^{82}Br.

Première partie : Effets produits par les conditions d'irradiations. — Le résultat d'une irradiation de para-dibromobenzène comporte, *a priori*, du radiobrome minéral et du radiobrome organique. On a choisi une séparation simple pour être suffisamment rapide : dissolution dans un solvant organique, extraction à l'eau.

Il y a une question préalable très importante : le choix du solvant. En effet, après un phénomène de rupture de liaison, les radicaux ou ions ainsi formés peuvent entrer en combinaison dans le cristal même, mais quelquefois ils restent inchangés jusqu'à la mise en solution, étant trappés dans le réseau cristallin. On peut penser que la nature chimique du solvant va jouer un rôle.

Le benzène étant choisi, nous savons qu'il donne une réaction d'addition photochimique avec le brome moléculaire, qu'il réagit très faiblement avec l'ion bromure. Avec les formes oxydées du brome, il est facile de prévoir une forte réactivité. D'autre part, Libby [1] indique que le brome atomique est peu soluble dans l'eau : l'expérience nous prouva qu'une extraction réductrice permet de récupérer du radiobrome restant en phase organique pour des valeurs très faibles du flux d'irradiation. L'extrait aqueux représente donc la totalité des formes Br^o et Br^-, et une partie des formes plus oxydées. Il y a également dans l'eau une quantité relativement constante (3 %) de composés organiques bromés.

Dans les essais du tableau I, la variable est la durée d'irradiation.

Les trois premières irradiations ont été effectuées à Châtillon, la dernière à Saclay : on remarque immédiatement que les valeurs de la dernière ligne

ne se placent pas à la suite des autres à cause, probablement, des conditions d'irradiation différentes.

Le facteur de décomposition est chiffré de la manière suivante : c'est le rapport du nombre d'atomes de brome extraits au nombre total d'atomes irradiés. Ce rapport est constant pour les trois essais effectués à Zoé. Comme il est principalement constitué de brome inactif, on peut dire que ce facteur est spécifique des décompositions par les rayons gamma. Sa constance, remarquable pour des irradiations de durée différente, semble indiquer que les radiations ionisantes provoquent des décompositions de courte durée, les recombinaisons pouvant avoir lieu dans le cristal même [2].

Dans le tableau II sont réunies les expériences faites simultanément en différentes positions de la pile Zoé. Les échantillons de 500 mg irradiés ont été dissous chacun dans 10 cm³ de benzène et extraits avec 20 cm³ d'eau saturée de SH_2. La solution aqueuse est lavée avec 10 cm³ de benzène qui sont joints au benzène de dissolution. Il faut signaler que le benzène de lavage entraîne de 2 à 5 % de l'activité totale, et qu'une nouvelle extraction à l'eau saturée de SH_2 donne seulement 1 % d'activité. Les dosages de brome sont effectués par activation et colorimétrie. Les résultats se recoupent d'une manière satisfaisante. Les comptages des rendements d'extraction sont effectués au compteur cloche en source ponctuelle sur verre de montre, après décroissance du ^{80}Br. Les mesures absolues sont effectuées au compteur 4π. Les valeurs du rendement d'extraction ne présentent aucun ordre apparent : il est possible que les variations de flux étant différentes pour les neutrons et les rayons gamma, les effets deviennent complexes. La variation des facteurs de décomposition présente par contre une suite continue, avec un minimum pour les flux moyens. Le maximum observé pour le flux neutronique le plus fort est normal puisqu'il correspond à un flux gamma très élevé. L'autre maximum semble difficilement explicable. Signalons que le para-dibromobenzène non irradié et extrait dans les mêmes conditions donne 8.10^{-6} de brome minéral et 19.10^{-6} de brome organique. Enfin, à 10^9 n/cm²/s, l'extraction est fonction du flux (tableau III). L'augmentation de la rétention avec le flux correspond probablement à une décomposition plus élevée avec un flux gamma de plus en plus fort. On observe un accroissement parallèle de la formation des phénols ou acides bromés.

Deuxième partie : Nature chimique du radiobrome. — BROME MINÉRAL. — Les différentes références ayant trait à l'effet Szilard-Chalmers de produits organiques bromés font état surtout de Br^+ [3-4] ou de Br^+ et Br atomique [5], quelquefois de Br^- [6].

Dans notre cas, on a constaté d'abord que le pH des solutions d'extraction ne correspondait pas à la formule BrH, compte tenu du brome organique dissous dans l'eau.

D'autre part, nous savons déjà, qu'à flux faible, une partie de l'activité ne peut être extraite qu'en milieu réducteur. Cet effet disparaît à partir

TABLEAU I

ESSAIS D'IRRADIATION A FLUX DE NEUTRONS CONSTANT.
DURÉE D'IRRADIATION VARIABLE.

DURÉE D'IRRADIATION	FLUX DE NEUTRONS	RENDEMENT D'EXTRACTION	ACTIVITÉ SPÉCIFIQUE mc/mg	FACTEUR DE DÉCOMPOSITION	FACTEUR D'ENRICHISSEMENT
3 h	$1,9.10^{11}$	0,22	1,1	$5,7.10^{-4}$	$3,8.10^2$
8 h	$2,1.10^{11}$	0,18	4,0	$5,5.10^{-4}$	$7,8.10^2$
34 h	$2,0.10^{11}$	0,15	12,6	$5,7.10^{-4}$	$14,0.10^2$
150 h	$2,8.10^{11}$	0,12	0,97	14.10^{-4}	$1,2.10^2$

TABLEAU II

ESSAIS D'IRRADIATION 8 HEURES EN DIFFÉRENTES POSITIONS DE P1.

FLUX DE NEUTRONS $.10^{10}$	FACTEUR D'EXTRACTION	FACTEUR DE DÉCOMPOSITION $.10^{-4}$	ACTIVITÉ SPÉCIFIQUE mc/mg	FACTEUR D'ENRICHISSEMENT $.10^2$	FACTEUR DE RECOMB. ORGAN.	RÉTENTION RÉELLE Br VINYL.
4,1	0,23 ± 0,02	19,6 ± 1,0	0,12	1,17	0,75 ± 0,05	0,03
6,2	0,18 ± 0,02	11,6 ± 1,0	0,25	1,55	0,77 ± 0,05	0,05
7,8	0,09 ± 0,02	6,6 ± 1,0	0,25	1,36	0,87 ± 0,05	0,04
9,1	0,14 ± 0,02	2,9 ± 1,0	1,1	4,76	0,81 ± 0,05	0,05
11,4	0,16 ± 0,02	2,6 ± 1,0	2,0	6,1	0,71 ± 0,05	0,12
13,7	0,15 ± 0,02	5,8 ± 1,0	0,92	2,56	0,76 ± 0,05	0,09
21,3	0,43 ± 0,02	5,5 ± 1,0	4,0	7,8	0,47 ± 0,05	0,10
26	0,12 ± 0,02	21,2 ± 1,0	0,44	0,6	0,77 ± 0,05	0,12

de $\Phi = 10^{10}$ n/cm²/s. Il s'agit très probablement de formes Br^- ou Br atomique qui réagissent différemment lorsque l'augmentation de flux leur offre un milieu plus réactionnel. Ces formes oxydées représentent 40 % de l'activité totale, pour les flux les plus bas, Br^0 et Br^- entrant pour 20 % environ dans le bilan, quel que soit le flux.

Brome organique. — On trouve dans le tableau II les résultats d'une hydrolyse ménagée des phases organiques par la potasse ; le facteur de recombinaison organique est la fraction de radiobrome qui se trouve sous une forme organique autre que benzénique ou vinylique. Lu [7] a étudié l'irradiation du monobromobenzène et observe un meilleur rendement d'extraction avec une solution diluée de soude. Ce phénomène a une cause probablement identique à ce que nous observons et tend d'ailleurs à confirmer que la recombinaison organique se produit en partie lors de la mise en solution. Il y a donc 3 à 12 % de radiobrome benzénique ou vinylique après irradiation, les quantités les plus importantes se situant aux flux les plus forts : il s'agit surtout de brome recombiné, car la rétention réelle doit être constante (elle doit être de 3 %).

La grande majorité du radiobrome (50-80 %) se trouve sous forme organique accompagnée d'une faible quantité de brome stable (0,2 % au maximum du brome total). La facilité de son hydrolyse nous indique que sa nature est aliphatique ou allylique.

Une fraction du radiobrome organique s'extrait dans l'eau : 3 % de l'activité totale. Cette fraction est constante pour les essais du tableau II. Ce sont des phénols ou des acides bromés. Ils ne repassent plus en phase organique après addition de soude à la phase aqueuse. Leur proportion augmente parallèlement à la rétention pour les bas flux (tableau III).

Cette répartition de la radioactivité est différente de celle que Libby [5] a obtenue pour le bromobenzène. Pour 70 % de rétention il a 99,5 % du produit de départ. Milman et Shaw trouvent, par contre, 20 à 25 % de bromures aliphatiques pour une rétention de 75-80 % [8]. Les deux travaux cités ont été effectués avec des sources de neutrons très faibles, ce qui peut expliquer la différence avec nos résultats. L'état liquide du bromobenzène représente des possibilités de réactions différentes de celle du para-dibromobenzène solide.

Discussion. — On s'est efforcé de déterminer les formes chimiques du radiobrome obtenu à partir du dibromobenzène irradié dans un réacteur nucléaire. Certaines variations observées sont difficilement explicables en l'état actuel de nos connaissances. Nous pouvons, cependant, essayer de tracer une vue d'ensemble des différentes réactions chimiques qui ont lieu pendant et après l'irradiation. Les résultats que nous venons de rapporter permettent les observations suivantes :

1° La presque totalité du brome est séparée à l'origine de la molécule mère : environ 3 % seulement de l'activité totale représente la rétention réelle. Ce chiffre est, en effet, le chiffre minimum observé pour les bromures vinyliques ou benzéniques dans les essais du tableau II. L'augmentation de la quantité de brome vinylique dans cette série d'essais peut être due, soit à un échange induit par les rayonnements selon le schéma proposé par Milman et Shaw [8], soit à une recombinaison ou une modification représentant le stade ultime des modifications chimiques sous irradiation. Nous

TABLEAU III

Flux.	$0{,}24.10^9$	$0{,}28.10^9$	$0{,}74.10^9$	$1{,}7.10^9$
Rétention.	0,36	0,42	0,54	0,64
Activité repassant en phase benzénique	0,04	0,02	0,11	0,12
dans le benzène extrait.	0,12			0,14
Fraction d'activité résistant à l'hydrolyse dans le benzène de lavage.	0,12			0,31
Différence entre l'extraction réductrice et l'extraction aqueuse.	0,46	0,38	0,28	0,16
Facteur de recombinaison organique.	0,36			0,64
Rétention réelle.	0,04			0,12

TABLEAU IV

$\varnothing = 0{,}5.10^9$

	Benzène	Eau	Eau + SH_2
Essai 1 : 1 g de $C_6H_4Br_2$ irradié mis en présence d'eau 20 cm³ + 10 cm³ de benzène goutte à goutte en agitant. 2e extraction à l'eau saturée de SH_2.	51,8 %	17,3	30,9
Essai 2 : 1 g de $C_6H_4Br_2$ mis en solution dans 10 cm³ de benzène et extrait après 3 minutes avec 20 cm³ H_2O et 20 cm³ de solution de H_2S.	58,6 %	18,2	23,2

reviendrons un peu plus tard sur cette hypothèse.

2° La forme primaire du recul semble être le brome atomique ou positif. Les résultats du tableau III nous montrent la disparition progressive du radiobrome oxydé avec l'augmentation de flux. Nous savons, en effet, que les extractions à l'eau donnent des résultats très constants quel que soit le flux (20 ± 3 %). Pour les valeurs de flux les plus basses, nous observons les proportions suivantes :

Rétention réelle : 4 % Recombinaison organique : 36 %
$Br^{\cdot}$ ou Br^{+} : 40 % Br^{-} ou Br^{0} : 20 %.

Il est à noter que ces résultats sont assez rapprochés de ceux que nous avons obtenus sur le bromate de K [9] et qui étaient : Brome oxydé env. 50 %, Br^{-} et Br^{0} : 20 %, Rétention : 30 %.

3° Avec l'augmentation de flux, le brome oxydé disparaît progressivement et la quantité de brome recombiné sous une forme organique croît parallèlement. Il est impossible de ne pas établir un rapprochement entre ces deux phénomènes. On peut donc soutenir l'hypothèse d'une recombinaison du brome oxydé avec des radicaux organiques, peut-être sous l'action du rayonnement gamma. Mais cette recombinaison peut aussi avoir lieu lors de la mise en solution.

4° La présence d'une quantité non négligeable de molécules bromées et hydroxylées ne peut être expliquée uniquement par des réactions d'oxydation avec l'air. Il est plus raisonnable de penser que ces molécules proviennent d'une réaction chimique des radicaux organiques avec l'eau d'extraction. Ces radicaux sont certainement très réactifs en solution et ont une vie assez courte, comme semble l'indiquer le résultat du tableau IV où les temps de contact avec le solvant avant extraction ont été modifiés. Dans le cas du contact le plus long, on observe un abaissement du rendement d'extraction, mais cet abaissement concerne uniquement les formes oxydées du brome qui donnent lieu à une deuxième extraction. Or, cette extraction se fait après des temps de contact pratiquement égaux. A notre avis la différence observée ne peut s'expliquer que par la réaction des radicaux organiques avec l'eau de la première extraction dans l'essai 1, alors que dans l'essai 2 le brome oxydé a eu le temps de réagir avec ces radicaux. Il est donc difficile d'affirmer que la recombinaison organique observée avec l'augmentation de flux a lieu entièrement sous irradiation.

5° Un fait semble certain : cette recombinaison s'effectue seulement avec le brome oxydé. Le brome de valence 0 ou négative ne réagit pas. On pourrait penser que l'on est en présence d'une recombinaison des deux fragments de recul, mais, dans ce cas, on devrait retrouver la molécule-mère. En fait, le brome oxydé est le plus réactif et doit disparaître pour cette raison.

6° La grande quantité de bromures non vinyliques est ainsi facilement expliquée par des réactions de recombinaison sous irradiation et lors de la mise en solution. On a une preuve d'une recombinaison sous irradiation par la constance des facteurs de décomposition lorsque varie la durée d'irradiation (tableau I). Cette constance indique un état d'équilibre entre les vitesses de décomposition et de recombinaison sous irradiation.

L'augmentation de la rétention proportionnelle au flux (tableau III) s'explique par une concentration croissante des radicaux organiques : elle est, en effet, accompagnée d'une augmentation des formes hydroxylées.

7° La rétention réelle croît avec le flux (tableau II). On l'observe également (tableau III), et il s'agit alors de flux faibles. Cette variation semble donc plutôt due à une variation du rapport : flux neutronique/flux gamma : quand ce rapport devient petit, la rétention réelle croît. Or, la variation du rapport $\Phi n / \Phi$ gamma est proportionnelle à $[Br^*]/\Phi(\gamma)$. Il s'agit probablement d'un échange induit par le rayonnement gamma, mais on ne peut exclure immédiatement l'hypothèse d'une isomérisation sous l'action des gamma des bromures non saturés formant la majorité de la rétention.

Manuscrit reçu le 18 avril 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] LIBBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 10, 2523.
[2] WILLIAMS, *J. Phys. Coll. Chem.*, 1948, **62**, 603.
[3] HIBDON et MUEHLAUSE, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1951, **26**, 44.
[4] WEXLER et DAVIES, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 376. CAPRON et CRÈVECŒUR, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 10, 1843.
[5] GAVORET et IVANOFF, *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 524. LIBBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 10, 2523.
[6] LEVEY, AECU 50.
[7] LU et SUDGEN, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1273.
[8] MILMAN et SHAW, *J. Chem.Soc.*, 1956, 2101.
[9] HENRY et al., *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 320.

ESSAI D'INTERPRÉTATION DE L'INFLUENCE D'UN SOLVANT NON POLAIRE SUR LA FRÉQUENCE DE VIBRATION DU GROUPEMENT CARBONYLE

Par Mlle M. M. BOTTREAU, MM. J. GERBIER et E. GRAY,
Laboratoire de Physique Moléculaire, Faculté des Sciences, Poitiers.

Résumé. — Des résultats précédemment acquis ont montré que la fréquence de vibration du groupement carbonyle, dans la région 1 700 cm^{-1}, subit une augmentation appréciable lorsque le composé étudié est dilué dans un solvant non polaire. Cette élévation peut être considérée comme la résultante d'un effet de découplage entre molécules et de « l'effet Kirkwood » relatif à la variation de fréquence d'un oscillateur en fonction de la constante diélectrique du milieu.

La part respective de ces deux effets a pu être mise en évidence en introduisant le groupement carbonyle dans un complexe à liaison hydrogène qui élimine l'effet de découplage, et en étudiant les spectres d'absorption infra-rouge de ce complexe dilué dans l'hexane. Il semble que l'effet Kirkwood soit souvent prédominant.

Abstract. — Results precedently obtained have shown that the vibrational frequency of the carbonyl group, about 1 700 cm^{-1}, increases appreciably when the compound studied is diluted with a non-polar solvent. This increase can be regarded as the sum of a coupling effect between molecules and the " Kirkwood effect " relative to the frequency shift of an oscillator in terms of the dielectric constant of the medium.

The respective share of these two effects has been shown by coupling the carbonyl group in an hydrogen-bonded complex that eliminates the coupling effect, and by studying the infra-red spectra of this complex diluted with hexane. It seems that the " Kirkoowd effect " is often predominant.

1. Introduction. — De nombreux procédés expérimentaux ont déjà permis de mettre en évidence l'existence d'associations intermoléculaires dans les substances polaires prises à l'état pur. Parmi ceux-ci, citons :

1° la mesure des moments dipolaires : la différence trouvée entre les valeurs correspondant à l'état liquide et à l'état gzeux (μ gaz $> \mu$ liquide) témoigne une association intermoléculaire en phase condensée [1] ;

2° l'étude des spectres de rayons X : elle a montré la présence, dans le milieu étudié, de molécules associées deux à deux [2].

Le problème que nous nous sommes proposés de résoudre est celui de l'influence d'un solvant non polaire et difficilement polarisable sur le mode d'association des molécules des substances polaires. Pour ce faire, nous avons envisagé différents procédés : *a*) l'étude de la réfraction moléculaire ; *b*) l'étude des moments polaires ; *c*) l'étude des perturbations apportées par la dilution aux fréquences de vibration des groupements responsables de la polarité des molécules étudiées.

Nous n'avons pas encore eu la possibilité d'étudier les moments polaires. Nous nous bornerons à présenter ici les résultats relatifs à l'étude des réfractions moléculaires et ceux obtenus par spectrographie infra-rouge.

2. Étude de la réfraction moléculaire. — On sait que la réfraction moléculaire R d'une substance est égale à la somme de deux termes, l'un représentant la polarisation atomique P_A, l'autre la polarisation électronique P_E :

$$R = P_A + P_E.$$

D'autre part, la réfraction moléculaire d'un mélange est donnée en fonction des réfractions moléculaires R_1 et R_2 des composants par la loi linéaire :

$$R = x_1 R_1 + x_2 R_2 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d}.$$

Où x_1, x_2 sont les fractions molaires des deux composants ; n l'indice de réfraction du mélange ; d la densité du mélange.

Nous avons pensé qu'une modification de l'état d'association moléculaire, en changeant l'état électronique de la molécule, pouvait provoquer une modification de P_E, donc de R. Nous avons étudié différentes substances (acétophénone, méthyléthylcétone, butyrone, méthylpropylcétone) et, pour différentes concentrations dans divers solvants (tétrachlorure de carbone, hexane et cyclohexane), nous avons déterminé expérimentalement la valeur de R par la mesure des indices de réfraction. Nous avons constaté, qu'aux erreurs près, ces valeurs ne diffèrent pas de celles calculées par la formule ci-dessus. Cette méthode ne permet donc pas de mettre en évidence une association éventuelle des molécules du milieu. Cependant, elle n'en élimine pas la possibilité car nous cherchons à observer un phénomène relativement faible. En effet, la portion de la polarisation électronique per-

turbable par la dilution (qui correspond aux liaisons interatomiques polarisables) n'est qu'une faible partie de la polarisation électronique totale P_E. Ceci explique que les écarts entre les valeurs de R obtenues expérimentalement et celles obtenues par la loi théorique donnée, puissent être négligeables et impossibles à déceler.

3. **Résultats déjà acquis par voie spectrographique.** — Pour les cétones, on a déjà montré, par diffusion Raman [3], [4] et absorption infrarouge [5], que la dilution dans divers solvants non polaires provoque une augmentation de la fréquence de vibration du groupement carbonyle. Nous avons repris ces mesures tant en Raman qu'en infra-rouge, et les résultats trouvés sont portés dans le tableau I. Les différentes cétones étudiées ici sont : l'acétophénone, la benzophénone, la butyrone et la méthylisobutylcétone. Les solutions dans l'hexane ont été faites à raison de 10 molécules de cétone pour 100 molécules d'hexane. Les spectres Raman ont été pris sur un spectrographe Huet B II à deux prismes, et étudiés à l'aide d'un microphotomètre Challonge. Les spectres infra-rouge ont été pris avec le spectrographe Beckmann IR 2, à prisme de fluorure de lithium, du laboratoire de M. Taboury.

TABLEAU I

Substances	Raman pure	Raman diluée	$\Delta\nu$	Infra-rouge pure	Infra-rouge diluée	$\Delta\nu$
Acétophénone	1 684	1 694	10	1 686	1 694	8
Benzophénone	1 659	1 669	10	1 659	1 669	10
Butyrone	1 713	1 721	8	1 713	1 722	9
Méthylisobutylcétone	1 715	1 723	8	1 716	1 725	9

Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1}, $\Delta\nu$ représente la différence des nombres d'onde de la phase pure et de la phase diluée.

Ce phénomène a pu être interprété d'une manière simple en envisageant l'interaction des dipôles présents dans les molécules [3] : « Si l'on considère deux groupements voisins associés $\left(\begin{matrix}\overset{+}{C} = \overset{-}{O} \\ \underset{-}{O} = \underset{+}{C}\end{matrix}\right)$, chacun d'eux se trouve placé dans le champ électrique créé par l'autre ; le sens de ce champ est tel qu'il provoque un déplacement d'électrons de la double liaison vers l'avant de l'atome d'oxygène. Une dilution croissante produisant un éloignement progressif de ces deux dipôles, permet à ces électrons déplacés de revenir renforcer la double liaison C = O, ce qui se traduit par l'élévation progressive de la fréquence fondamentale de vibration. »

Cette interprétation, à première vue satisfaisante, nous a semblé un peu trop sommaire : en effet elle ne tient pas compte de la variation de la constante diélectrique du milieu lors de la dilution. Un examen plus approfondi du phénomène nous a conduit à admettre qu'il devait résulter en fait de deux effets concomitants : *a*) effet de découplage auquel il a déjà été fait allusion et qui se traduit par une augmentation de fréquence ; *b*) « effet Kirkwood » relatif à la variation de fréquence de vibration d'un oscillateur dipolaire quand la constante diélectrique du milieu change, variation donnée par :

$$\Delta\nu = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\frac{1}{a^3}\frac{e}{4\pi^2\,\nu_0\,m}(e + \gamma M_0)$$

ν_0 : fréquence de vibration de l'oscillateur à l'état gazeux ;
ε : constante diélectrique du milieu ;
a : rayon de la cavité sphérique contenant le dipôle ;
m : masse réduite de l'oscillateur ;
e : charge du dipôle ;
M_0 : moment au repos ;
γ : constante d'anharmonicité.

Cette formule montre que ν augmente quand ε diminue. La dilution des cétones dans les solvants usuels (tétrachlorure de carbone, hexane, cyclohexane) provoque une diminution de la constante diélectrique du milieu qui doit se traduire d'après la formule ci-dessus par une augmentation de la fréquence de vibration du groupement carbonyle.

On voit donc que les deux effets signalés en *a*) et *b*) s'ajoutent. L'augmentation de la fréquence de vibration du groupement carbonyle, observée expérimentalement lors d'une simple dilution [3], [4], [5], représente donc la somme de ces deux effets.

Nous nous sommes proposés de mettre en évidence la part respective de chacun d'eux. Pour ceci, nous avons choisi d'éliminer l'effet de découplage : nous avons découplé les molécules en les engageant séparément dans un pont hydrogène avant d'effectuer la dilution, de manière à isoler l'influence de « l'effet Kirkwood ».

4. **Étude expérimentale par spectrographie infrarouge.** — Pour réaliser un tel pont hydrogène, nous avons effectué un mélange cétone-phénol. On sait, en effet, qu'il se forme alors, par liaison hydrogène intermoléculaire entre le groupement carbonyle

cétonique et le groupement hydroxyle du phénol, un complexe que l'on met en évidence par une diminution de la fréquence du groupement carbonyle, de l'ordre de 15 à 20 cm^{-1}, et par analyse thermique [7], [4].

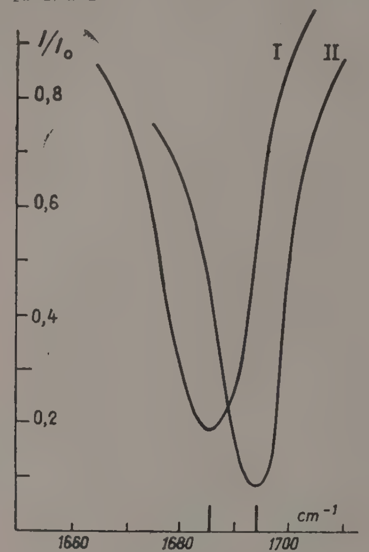


Fig. 1.
I. Acétophénone liquide.
II. Acétophénone diluée.

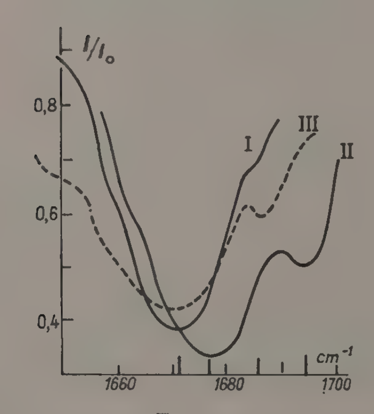


Fig. 2.
I. Complexe acétophénone-phénol.
II. Complexe dilué : couche supérieure.
III. Complexe dilué : couche inférieure.

Puis, nous avons dilué dans l'hexane le complexe ainsi obtenu. Nous avons pris les spectres d'absorption infra-rouge dans la région 1 700 cm^{-1} correspondant à la fréquence de vibration du groupement C = O, pour les différentes substances suivantes : la cétone pure ; la cétone diluée à raison de 10 molécules de cétone pour 100 molécules d'hexane ; le mélange cétone-phénol à raison d'une molécule de cétone pour 2 de phénol, que nous conviendrons d'appeler « complexe pur » ; le complexe cétone-phénol dilué dans l'hexane, à raison de 10 molécules de cétone pour 100 molécules d'hexane, que nous conviendrons d'appeler « complexe dilué ».

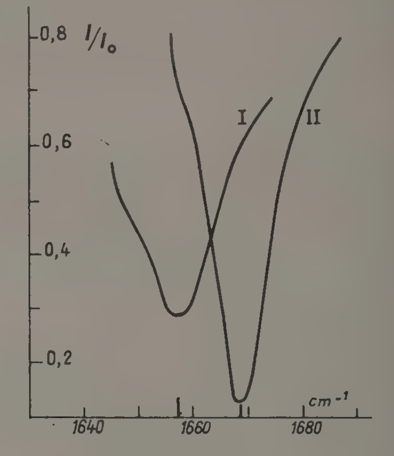


Fig. 3.
I. Benzophénone liquide.
II. Benzophénone diluée.

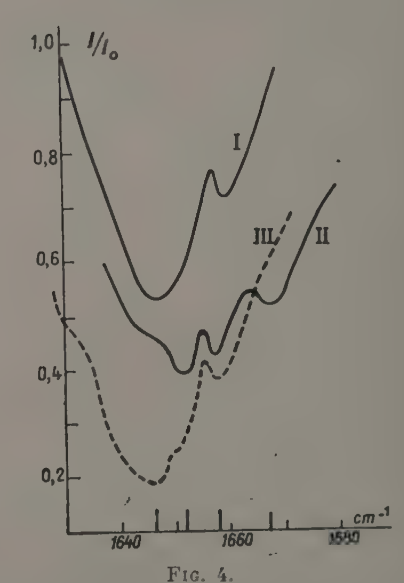


Fig. 4.
I. Complexe benzophénone-phénol.
II. Complexe dilué : couche supérieure.
III. Complexe dilué : couche inférieure.

En fait, l'analyse thermique montre que le complexe est formé d'une molécule de cétone associée à une molécule de phénol, mais, pour avoir la majeure partie des molécules de cétones engagée par pont hydrogène, cette association obéissant à la loi d'action de masse, il faut mettre un excès de phénol [7].

Les résultats obtenus sont reproduits sur les figures 1 à 8, et consignés dans le tableau II.

Nous n'avons pu mener en parallèle cette étude en Raman, car les complexes dilués s'oxydent trop rapidement et le mélange se colore.

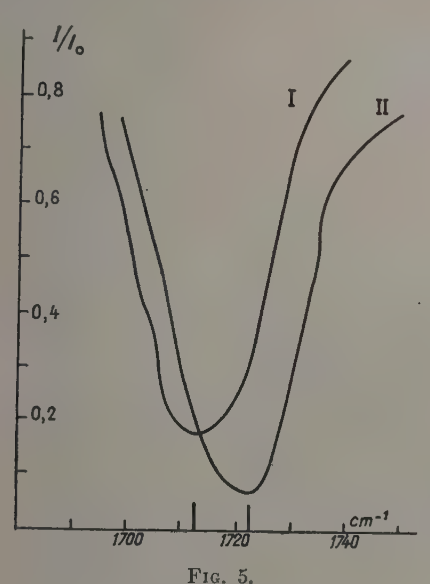


FIG. 5.
I. Butyrone.
II. Butyrone diluée.

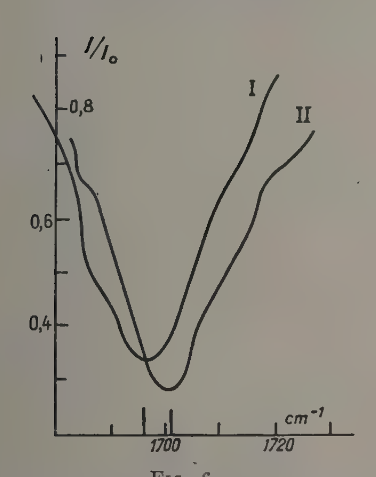


FIG. 6.
I. Complexe butyrone-phénol.
II. Complexe dilué.

Dans le cas des cétones aromatiques (acétophénone, benzophénone), nous avons constaté que la dilution du complexe provoque une démixtion. Nous avons analysé séparément les deux phases présentes en en effectuant le spectre d'absorption (*fig.* 2 et 3) : en comparant les spectres des figures 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part, on voit que l'on retrouve, pour la courbe inférieure, les fréquences carbonyles, non perturbées, caractérisant la présence du complexe pur et de la cétone pure. Seules, les fréquences carbonyles des spectres correspondant aux couches supérieures sont perturbées

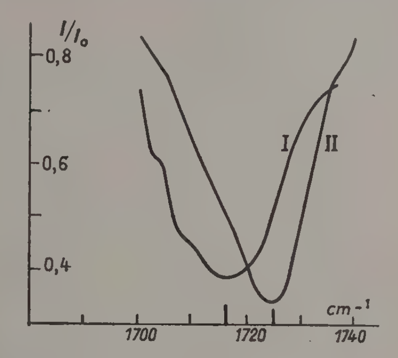


FIG. 7.
I. Méthylisobutylcétone.
II. Méthylisobutylcétone diluée.

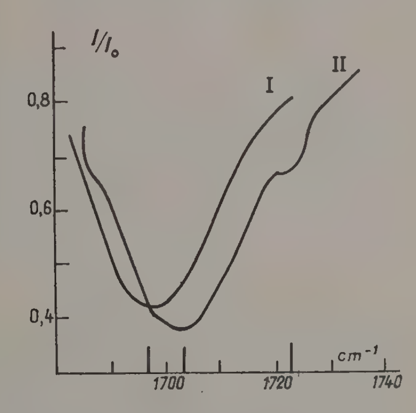


FIG. 8.
I. Complexe méthylisobutylcétone-phénol.
II. Complexe dilué.

par la dilution. Ces mêmes perturbations se retrouvent dans les spectres des « complexes dilués » des cétones aliphatiques (butyrone et méthylisobutylcétone) :

Comme dans le cas des cétones pures, la fréquence du « C = O complexé » augmente lorsque l'on dilue le complexe, ce qui rend compte de « l'effet Kirkwood ». D'autre part, on constate que cette augmentation est toujours plus faible que celle produite lors de la dilution de la cétone correspondante dans le même solvant. La différence met en évidence l'effet de découplage des molécules qui n'intervient que dans le cas où la cétone n'est pas complexée. Il faut toutefois remarquer que nous admettons que « l'effet Kirkwood » relatif au groupement carbonyle complexé est le même que celui relatif au groupement carbonyle libre.

5. **Conclusion.** — A la suite de cette étude, il semble que *l'augmentation de fréquence* de vibration du groupement carbonyle consécutive à la dilution puisse effectivement être interprétée comme la *résultante d'un effet de découplage entre molécules et de « l'effet Kirkwood ».*

En engageant ce groupement dans une liaison hydrogène céto-phénolique, nous avons éliminé la possibilité de couplage intermoléculaire cétone-cétone et nous avons pu mettre en évidence la part de « l'effet Kirkwood » dans ce phénomène. Celle de l'effet de découplage s'en déduit par différence. Les importances relatives des élévations de fréquence correspondantes, chiffrent la contribution de chacun de ces deux effets, et laissent entrevoir la possibilité d'un calcul des énergies de couplage intermoléculaire dans les liquides polaires pris en phase condensée.

Manuscrit reçu le 31 janvier 1958.

TABLEAU II

Substances	Pure	Diluée	Δν	Compl. pur	Compl. dilué inf.	Compl. dilué sup.	Δν
Acétophénone	1 686	1 694	8	1 671	1 671	1 677	6
					1 686	1 694	
Benzophénone	1 659	1 669	10	1 646	1 646	1 652	6
				1 661	1 658	1 658	
						1 668	
Butyrone	1 713	1 722	9	1 697	1 700		3
Méthylisobutylcétone	1 716	1 721	9	1 698	1 704		6
					1 722		

BIBLIOGRAPHIE

[1] Le Fevre (R. J. W.), Dipole moments (Methuen's Monographs, 1953).
[2] Toussaint (J.), *Mém. Soc. Roy. Sc.*, Liège, S. 4, t. XII, fasc. 3.
[3] Gray (E.) et Hidalgo (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 152.
[4] Luckij et Binadja, *Optiki Spectrosk.*, U. S. S. R., 1957, **2**, n° 2, 160-164.
[5] Lascombes (J.), Grange (P.) et Josien (M. L.), *Bull. Soc. Chim.*, 1957, **6**, 776.
[6] Bauer et Magat, *J. Physique Rad.*, 1938, **9**, 319.
[7] Gray (E.), *Thèse*, Paris, 1948.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

LA VITESSE DE LA LUMIÈRE DANS L'AIR ET DANS LE VIDE

Par R. DUPEYRAT,
Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.

Résumé. — Depuis 1950, on admet que la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans le vide est aux environs de 299 793,1 km/s, l'erreur étant inférieure à 1 km/s.

Les expériences en cours doivent permettre d'atteindre des précisions bien supérieures (0,01 km/s).

Dans cet article, le classement des méthodes de mesures est fait en fonction de la nature de la vitesse mesurée : mesures directes (dans l'air, vitesse de groupe ou de signal ; dans le vide, vitesse de phase), mesures indirectes (mesures généralement interférentielles, vitesse de phase).

L'auteur ne pense pas qu'il y ait intérêt à faire une moyenne pondérée, comme dans la plupart des études bibliographiques récentes.

L'ensemble des résultats peut poser le problème du changement des unités fondamentales des systèmes.

Abstract. — Since 1950, the velocity of propagation of electromagnetic waves in vacuum has been taken as approximately 299 793,1 km/s, the error being less than 1 km/s.

Experiments which are now in course should give a much better precision (0,01 km/s).

In this paper, the methods of measurement selected are classified according to the nature of the measured velocity : direct measurements (in air, group or signal velocity ; in a vacuum, phase velocity), indirect measurements (generally, interferentiel measurements of phase velocity).

In the opinion of the author, there is no point in taking a weighted mean as has been done in most of the recent reviews.

The collected results may raise the question of changing the fundamental units of the systems.

1. **Introduction.** — Le caractère fini de la vitesse de la lumière a été mis en évidence par les premières mesures des astronomes et des physiciens. Une étude sérieuse de la nature de la grandeur mesurée jointe aux progrès des techniques a permis d'en accroître la précision. L'essor de l'électronique a donné aux mesures directes de vitesse de propagation de la lumière visible un regain d'actualité, en même temps qu'il promouvait des méthodes adaptées aux ondes radioélectriques. Des expériences plus récentes, utilisant les spectres de bandes où les rayons γ donnent des résultats dont la précision, excellente pour les premiers, très médiocre pour les derniers, confirme dans l'état actuel des choses que la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans le vide est indépendante de leur fréquence.

Il semble que les dernières déterminations de c soient précises à 0,3 km/s près. Un progrès dans les mesures n'est pas impossible ; il est nécessaire pour élucider les problèmes de variation séculaire ou de relativité et reste essentiellement une affaire de technique. On peut penser qu'une précision de 0,03 km/s ou de 0,003 km/s sera obtenue dans les prochaines années.

L'histoire des résultats publiés sur la vitesse de la lumière est très intéressante à cause des regroupements que l'on y peut faire. Ces regroupements témoignent-ils de l'influence certaine des grands expérimentateurs sur les physiciens de leur époque ou des variations séculaires de la vitesse de la lumière ? Nous préférons ne pas prendre parti dans le débat.

Le but de cet article est de faire une mise au point à l'usage des lecteurs français. La bibliographie la plus complète (jusqu'en 1956) se trouve dans l'article de Bergstrand [7] (en anglais). Nous n'avons pas cru nécessaire de recommencer ce travail. Il nous a paru plus important de tenter un classement des méthodes de mesure suivant le type de vitesse mesurée et le domaine de fréquences utilisé. Nous n'y avons pas fait figurer toutes les déterminations. Notre choix se justifie, soit par la précision de la mesure, soit par l'intérêt que semble présenter la méthode (extension du domaine de fréquence où l'on peut espérer vérifier la constance de la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques, ou application à un certain domaine de fréquences de procédés mis au point pour un autre domaine).

Nous avons tenu compte des études de Birge [9], Bearden et Watts [5], Dumond et Cohen [17], Rozenberg [48], Bergstrand [7]. Nous refusons de donner une valeur moyenne. L'obtention d'un résultat moyen, en effet, suppose un choix ou une pondération obtenue par des méthodes mathématiques dont on n'est pas très sûr que les conditions qu'elles requièrent soient réalisées. Nous laisserons le lecteur décider et nous lui fournirons au chapitre III un tableau chronologique des moyennes pondérées récentes.

La convergence des derniers résultats de mesure est

impressionnante. Les progrès prochains que l'on peut espérer dans la précision de la détermination de c permettront des discussions fructueuses entre théoriciens et expérimentateurs au niveau du 8e chiffre significatif. Nous n'en sommes pas encore là. Nous pouvons tenir pour à peu près certains les six premiers chiffres, chaque expérimentateur donnant le septième à quelques unités près.

1-1. La vitesse de la lumière et le rapport uém/ués des unités de quantité d'électricité. — La concordance des résultats obtenus dans la mesure de la vitesse de la lumière avec ceux qui proviennent de la mesure du rapport des unités électriques uém/ués de charge est à l'origine de la théorie de Maxwell. Elle ne nous surprend plus assez actuellement, habitués que nous sommes à admettre une équation de dimension de ce rapport qui soit celle d'une vitesse et une valeur qui soit celle de la vitesse de la lumière dans le vide.

Les premières expériences datent de Kohlrausch et Weber [30] en 1857, Maxwell [32], puis Fabry et Perot [38] les ont reprises. Nous ne connaissons pas de mesure plus récente de ce rapport.

Si nous admirons habituellement l'intuition géniale de Maxwell, qui a eu le mérite de mettre en évidence le caractère électromagnétique des ondes lumineuses, on ne s'étonne généralement plus assez de voir intervenir la vitesse de la lumière dans les rapports d'unités, alors que les phénomènes de propagation ne sont pas encore en cause. Jouguet [29] fait remarquer que le mouvement des charges dans les conducteurs est régi par la cinématique relativiste qui fait précisément intervenir la vitesse de la lumière. Peut-être faudrait-il aller plus loin. Nous n'étudierons pas les méthodes de mesure du rapport des unités de charge, car elles ne sont pas à proprement parler des mesures de la vitesse de la lumière.

1-2. Nature de la vitesse mesurée. — Avant d'entrer dans le détail des méthodes de mesure, il convient de faire quelques remarques au sujet de la nature des vitesses mesurées.

Si l'on considère une onde plane monochromatique progressive, on peut, en première approximation, donner son équation de propagation sous la forme

$$Y_1 = A_1 \sin \omega(t - x/V)$$

A_1 est l'amplitude de l'onde de pulsation ω, V étant la vitesse de propagation de la phase de l'onde.

Deux ondes Y_1 et Y_2, d'amplitudes égales A, de pulsations ω et ω', se composent en donnant une onde résultante Y

$$Y = Y_1 + Y_2 = A\,[\sin \omega(t - x/V) + \sin \omega'(t - x/V')]$$

$$= 2A \sin \left\{ \frac{\omega + \omega'}{2} t - \frac{x}{2}\left(\frac{\omega}{V} + \frac{\omega'}{V'}\right) \right\}$$

$$\cos \frac{\omega - \omega'}{2} \left[t - \frac{x}{2}\left(\frac{\omega}{V} - \frac{\omega'}{V'}\right)\right].$$

On peut écrire le terme en cosinus (terme d'amplitude) sous la forme

$$2A \cos \Omega(t - x/U)$$

en posant

$$\Omega = \frac{\omega - \omega'}{2}$$

d'où

$$-\frac{\Omega x}{U} = -\frac{x}{2}\left(\frac{\omega}{V} - \frac{\omega'}{V'}\right)$$

si ω et ω' sont voisins

$$U = \mathrm{d}\nu/\mathrm{d}\left(\frac{\nu}{V}\right)$$

U s'appelle vitesse de groupe.

On voit que cette vitesse correspond, par exemple, à la vitesse de propagation de la modulation d'une onde, non strictement monochromatique se propageant dans un milieu dispersif. L'aspect formel de la vitesse de groupe ne satisfait pas pleinement l'expérimentateur, c'est pourquoi les auteurs ont considéré deux autres types de vitesses : la vitesse de propagation de signal et la vitesse de propagation de l'énergie.

Ces questions un peu délicates ont été étudiées théoriquement par Sommerfeld [49], Brillouin [12], Brillouin et Parodi [13], Biot [8], entre autres.

Le fait important est que dans un milieu matériel, un signal (train d'ondes) ne se propage pas sans altération. On peut admettre que la tête du train d'ondes est un peu déformée (diminution d'amplitude des signaux de tête ou précurseurs). Du fait de l'existence d'un seuil de sensibilité pour chaque récepteur, on mesure une vitesse de signal qui est plus faible que la vitesse de propagation réelle, parce que le récepteur ne détecte pas tous les précurseurs. On conçoit qu'il y ait un lien entre la vitesse de signal et la vitesse de groupe puisque le signal peut apparaître comme une certaine modulation de l'onde progressive étudiée. Il faut donc s'attendre à ce que les résultats de mesure dépendent de l'intensité du signal si aucune disposition particulière du montage n'exclut cet effet. Nous en verrons plus loin un exemple [3]. Un résultat fondamental de la théorie est que la vitesse de signal est sensiblement égale à la vitesse de groupe en dehors des zones d'absorption. Dans ces zones, la vitesse de groupe n'a plus de signification physique claire.

Le physicien doit donc savoir si son montage lui donne une vitesse de phase ou une vitesse de groupe (éventuellement une vitesse de signal) ; cette remarque élémentaire n'a pas toujours été faite et nous allons donner un aperçu des conséquences pratiques que peut entraîner son oubli.

Si V_0 est la vitesse de propagation d'une onde électromagnétique dans le vide, l'indice de réfraction de l'air est donné par

$$n_\varphi = V_0/V$$

(V vitesse de phase de l'onde dans l'air et n_φ indice de phase) ; il a une signification physique précise (lois de Descartes). Cet indice est fonction de la longueur d'onde, une formule de dispersion étant par exemple :

$$n_\varphi - 1 = A + B\lambda^{-2} + C\lambda^{-4} + \ldots.$$

A cause de la définition donnée plus haut de la vitesse de groupe :

$$U = \mathrm{d}\nu/\mathrm{d}\left(\frac{\nu}{V}\right)$$

on peut définir

$$n_G = V_0/U = n_\varphi - \lambda \, dn_\varphi/d\lambda$$

soit à partir de la formule de dispersion précédente :

$$n_G = A + 3B\lambda^{-2} + 5C\lambda^{-4} + \ldots$$

cet « indice de groupe » est un être mathématique commode dont la signification physique n'est pas claire.

D'après Barrel et Sears [4] pour l'air sec à zéro degré et 760 mm de mercure, λ étant exprimé en microns, les valeurs des constantes A, B, C de la formule de dispersion sont (multipliées par 10^7)

A	B	C
2 876,4	16,288	0,136

Toute confusion sur la nature de la vitesse mesurée (vitesse de phase au lieu de vitesse de groupe) correspond à une erreur sur l'indice :

$$\Delta n = n_\varphi - n_G = -2B\,\lambda^{-2} + 4C\,\lambda^{-4}.$$

Dans les conditions normales pour $\lambda = 0{,}56\ \mu$

$$\Delta n = -1{,}09 \times 10^{-5}.$$

L'erreur relative de vitesse correspondante ΔV est de l'ordre de 3 km/s.

Cette erreur ΔV est beaucoup plus petite que la correction $\Delta V'$ correspondant au fait que la mesure aurait lieu dans l'air : en effet, pour la même longueur d'onde, $\Delta V'$ est de l'ordre de 90 km/s (il faut calculer ces corrections pour les conditions de température et de pression de l'expérience).

On peut remarquer que les formules précédentes donnent immédiatement la relation entre la variation d'indice et la variation de longueur d'onde :

$$dn_\varphi/d\lambda = -2B\,\lambda^{-3} - 4C\,\lambda^{-5}$$

dans les conditions normales pour $\lambda = 0{,}56\ \mu$

$$dn_\varphi = -2.10^{-5}\, d\lambda \qquad dn_G = -6{,}0.10^{-5} d\lambda.$$

Si les mesures de vitesse ont lieu dans un milieu dispersif, il est important de stabiliser l'émission spectrale de la source ; un glissement de 100 Å correspond à une erreur relative de 6.10^{-7} sur la vitesse de groupe soit à une erreur absolue de 0,2 km/s (cf. Bergstrand [6]).

2. Mesure directe de la vitesse de propagation des ondes électromagnétique dans l'air.

2-1. Propagation d'ondes hertziennes. — Le procédé dont nous parlons maintenant a été mis au point pendant la deuxième guerre mondiale pour la détermination de la position des avions. Il est utilisé actuellement pour des relevés de cartes. Il se présente sous deux formes : la version américaine (inventeur Stuart W. Seley de la R. C. A.) désignée sous le nom de Shoran, et la version anglaise désignée sous le nom d'Oboe (Jones Cornford Hart).

Nous décrirons le procédé Shoran dont les développements sont dus en grande partie à Aslakson. Nous verrons comment partant de la mesure des distances, on est conduit à une détermination plus précise de c.

Dans un avion volant à une altitude z, une base de temps de fréquence N émet des impulsions très courtes sur deux ondes porteuses différentes ν_A et ν_B, la commutation des fréquences porteuses étant réalisée dix fois par seconde. Les signaux émis par l'avion sont reçus par deux stations au sol A et B dont la distance est AB (*fig.* 1) ; A reçoit ν_A, B reçoit ν_B. Les deux

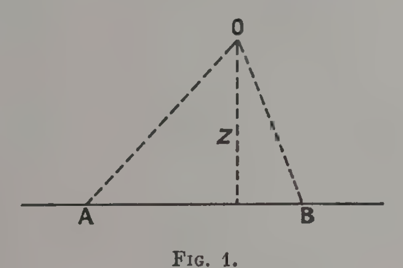


Fig. 1.

séries de signaux sont réémises par A et B, sur une porteuse commune ν, après changement de fréquence.

Le récepteur de l'avion accordé sur la fréquence ν reçoit des trains d'impulsions de durée 0,1 seconde et de fréquence N. Supposons pour simplifier l'avion fixe en O et négligeons les retards apportés par changement de fréquence et détection. En O arrive de A un train d'impulsions qui par rapport au signal d'origine émis en O est en retard de $2OA/V = \tau_A$, (V vitesse de propagation des ondes) de même pour ν_B on a $2OB/V = \tau_B$.

Pour pouvoir déduire OA et OB directement de τ_A et τ_B on choisit la valeur numérique de la fréquence en cycles/s égale à celle de la moitié de la vitesse de la lumière exprimée en miles U. S. A. Dans ces conditions la valeur numérique

$$\frac{\tau_A}{T} = \frac{2OA}{V} \times \frac{V}{2} = \text{OA en miles.}$$

L'intervalle entre deux impulsions est de l'ordre de 10^{-5} seconde, les déphasages sont de l'ordre de 1/10 de cet intervalle, on les annule par des systèmes déphaseurs liés à des goniomètres gradués directement en distance et agissant sur deux signaux dérivés de ν_A et ν_B. L'indicateur de zéro est un tube cathodique à balayage circulaire. Si l'on connaît l'altitude de l'avion et celle des deux bases, on peut déduire la position de l'avion connaissant la distance des bases, ou déduire la distance des bases si la mesure est faite lorsque l'avion est dans le plan du grand cercle de la terre passant par les bases. Pour utiliser l'appareil à la mesure de la vitesse de la propagation des ondes électromagnétiques, il faut connaître D, distance AB, et préciser la forme des rayons OA et OB.

L'expérience est conduite de la façon suivante : l'avion effectue un certain nombre de passages dans le plan médiateur (sensiblement) de la base à altitude constante. Le contrôle de l'altitude est fait par écho radar et par altimètre à pression. Un manipulateur ajuste en permanence les goniomètres de phase et

toutes les deux ou trois secondes une caméra prend un cliché des cadrans des différents appareils. La courbe d'allure parabolique qui donne OA + OB en fonction du numéro du cliché présente un minimum au moment du passage de l'avion à travers le grand cercle qui comprend les bases. Pratiquement N est de l'ordre de 93 000 cycles/s ;

$\nu_A = 220$ Mc/s ; $\nu_B = 240$ Mc/s ; $\nu = 300$ Mc/s.

Les indications des goniomètres de phase correspondent à des mesures brutes. Il faut les corriger en fonction des considérations suivantes : *a*) La valeur OA donnée directement par le goniomètre est plus précisément celle de τ_A/T. Pour passer à $\overline{OA}$ il faut déterminer la trajectoire $\widehat{OA}$ suivie par l'onde et la vitesse de propagation de l'onde en chacun des points de cette trajectoire (cet effet est dû à l'existence d'un gradient de température, Kroll [31]). *b*) La connaissance précise de la constante diélectrique de l'air standard permet de passer de la vitesse de propagation des ondes dans le vide à la vitesse dans l'air (Hector et Woernley [28]). *c*) Les différents appareils introduisent des retards de phase. *d*) L'intensité du signal peut modifier les résultats obtenus. Cet effet a été décelé par Aslakson en août 1949 [2] et éliminé en 1951 [3]. Il semble, à notre avis, que ce soit le cas intéressant où l'on voit une différence entre la vitesse de groupe et la vitesse de signal [1] ; la solution simple adoptée par Aslakson consiste à agir sur le gain de l'amplificateur pour opérer à signal sensiblement constant.

Lorsque l'on utilise l'équipement Shoran pour mesurer des longueurs, la valeur de la vitesse de propagation est prise *a priori*, l'étalon de temps est la période $T = 1/N$ du cristal, base de temps. Comme nous l'avons vu, le choix de N est fonction de la vitesse de propagation admise : $N = V/2$ (V exprimé en miles U. S. A.). La stabilisation de N peut être réalisée à 10^{-6} près.

Dans les premières mesures, la valeur de V utilisée était celle de Michelson (1935) 299 774 km/s. Pour assurer la concordance entre les mesures Shoran et les mesures terrestres il a fallu corriger V.

Pour les dernières mesures Aslakson choisit :

$N = 93\,109{,}87$ cycles/s (ce qui correspond à une vitesse en miles U. S. A./s de 186 219,74), cette fréquence est comparée aux standards, en effet

son 537e harmonique...	est	$5{,}000000019 \cdot 10^7$
1 074e harmonique...		$10{,}000000038 \cdot 10^7$
1 611e harmonique...		$15{,}000000057$

La valeur de c en unités métriques est

$$c = 299\,794{,}2 \pm 1{,}4 \text{ km/s.}$$

(1) L'explication de ce qui précède fait apparaître deux choses : l'une que l'on connaît assez mal, faute de pouvoir l'observer facilement, est l'affaiblissement des précurseurs, l'autre le seuil de sensibilité de l'appareil récepteur. Pour donner une idée grossière du phénomène, on peut penser, par exemple, que le récepteur est accordé sur la fréquence du signal. Ceci se traduit par une constante de temps plus ou moins grande dont l'effet est un affaiblissement supplémentaire des précurseurs. Ce phénomène est actuellement évité au maximum sur les équipements radar en accroissant la bande passante par des artifices électroniques.

2-2 Mesures de vitesse de signal des ondes lumineuses. — Nous citerons pour mémoire les expériences terrestres anciennes avec leurs résultats :

Fizeau ...	315 300 ± 500 km/s	(roue dentée) (fig. 2)
Cornu	300 030 ± 200 km/s	(roue dentée)
Foucault .	298 000 ± 500 km/s	(miroir tournant) (fig. 3)
New-Comb.	299 860 ± 30 km/s	(miroir polygonal)

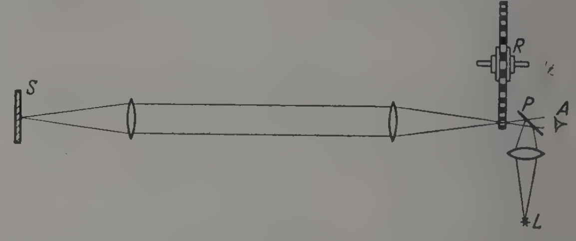


Fig. 2. — Méthode de la roue dentée (Fizeau).

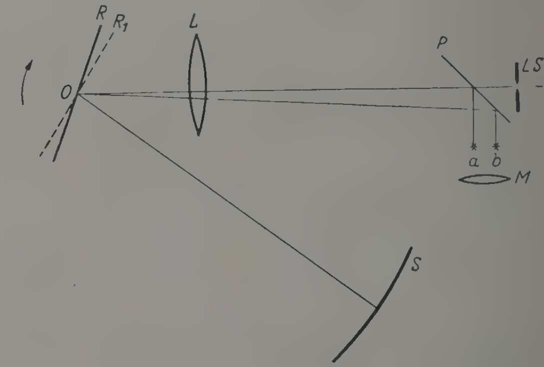


Fig. 3. — Méthode du miroir tournant (Foucault).

et nous nous attacherons à celles de Michelson et de Bergstrand qui sont particulièrement intéressantes à des titres divers.

2-2-1. *Expériences de Michelson.* — Les premières expériences précises concernant la mesure de la vitesse de la propagation de la lumière dans l'air ont été publiées en 1924 et en 1927 [33].

La mesure a été faite à l'air libre entre le Mont San Antonio et le Mont Wilson ; elle comprend une mesure de longueur et une mesure de temps.

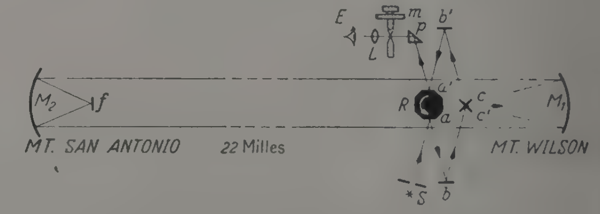


Fig. 4. — Méthode du miroir tournant (Exp. Michelson dans l'air).

Le montage est classique et nous en donnons un schéma (*fig.* 4) d'après Michelson. La lumière issue

d'une fente S frappe la face plane a d'un miroir polygonal, est renvoyée sur deux miroirs plans b et c ; ce dernier éclaire un miroir sphérique M_1, placé au Mont Wilson. Le miroir M_1 renvoie un faisceau sur un miroir analogue M_2 placé au San Antonio ; un miroir plan f réfléchit le faisceau sur lui-même. Le faisceau de retour est renvoyé en cc′ sur un miroir plan normal au premier et tombe sur b′ puis sur a′ face plane du miroir polygonal. Un viseur placé en O permet de recueillir l'image de S donnée par tout le système. Lorsque le miroir polygonal tourne l'image de S ne bouge pas à condition que le trajet $abcM_1M_2fM_2M_1cc'b'a'$ soit effectué pendant qu'une face du miroir polygonal est exactement substituée à celle qui réfléchissait la lumière au trajet aller. Si cette condition n'est pas tout à fait réalisée, l'image se déplace légèrement.

Nous n'insisterons pas sur le protocole de l'expérience qui est décrite dans les ouvrages classiques (Bruhat, *Optique*, par exemple). La période de rotation du miroir est mesurée par comparaison stroboscopique avec celle d'un pendule. Cette rotation est rendue uniforme moyennant quelques précautions. La mesure étant faite dans l'air, le résultat est corrigé d'après la relation

$$n - 1 = (n_0 - 1)\ \rho/\rho_0$$

ρ masse spécifique de l'air,

ρ_0 masse spécifique de l'air dans les conditions normales,

$$n - 1 = (n_0 - 1)\ p/p_0 . T_0/T.$$

Cette correction est un peu simple, la valeur de p' étant une valeur moyenne, la valeur de T également. Dans le mémoire de 1927, $p/p_0 = 0{,}822$, $T_0/T = 0{,}932$. On trouve avec ces valeurs un $\Delta V = 67$ km/s que Michelson ajoute à son résultat pour donner la vitesse dans le vide. Mais nous avons vu [9] qu'en agissant ainsi l'auteur considère implicitement que sa mesure porte sur une vitesse de phase. En fait, il mesure une vitesse de signal qui est ici égale à la vitesse de groupe. Pour la pression et la température de l'expérience, une correction supplémentaire de l'ordre de 2,5 km/s, tenant compte de la dispersion, est donc nécessaire. Il est étonnant que Michelson, très familiarisé avec les notions de vitesse de groupe et de vitesse de phase, n'ait pas fait cette remarque. Le résultat de Michelson 299 796 km/s doit être majoré d'environ 2,5 km/s soit 299 798,5 km/s. Il semble que l'erreur qu'il donne $\pm$ 4 km/s soit sous-estimée ; en effet Miller, cité par Birge, a signalé que les expériences de Michelson avaient été perturbées par le tremblement de terre de Santa Barbara qui avait quelque peu malmené sa base. Il nous semble d'autre part que les mesures de temps à l'aide d'un pendule n'avaient peut-être pas toute la précision désirable. Enfin la mesure n'est pas différentielle et les effets d'intensité n'ont pas été étudiés.

La deuxième mesure de Michelson, Pease et Pearson [34] effectuée dans un tube vidé (*fig.* 5), commencée avec Michelson et terminée après sa mort, a impressionné beaucoup les physiciens à cause du nombre d'expériences qu'elle comporte : 2 885,5 (le 0,5 est une expérience du 4 mars 1932 sans doute à moitié faite !) et du soin apporté à la présentation des résultats.

La valeur de 299 774 $\pm$ 11 km/s à laquelle ils ont abouti, est aujourd'hui suspectée. Les mesures de longueur ne sont pas très sûres et la dissymétrie du montage est certainement gênante. Il semble en particulier qu'un effet de température au voisinage du prisme de renvoi soit responsable d'une erreur supérieure. La courbe d'erreur est curieuse (*fig.* 6). Birge pense qu'elle traduit l'existence de deux séries de mesure, de précision très différente. Il semble difficile d'envisager leur séparation.

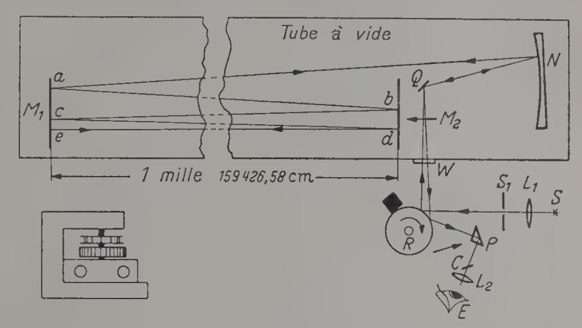


Fig. 5. — Méthode du miroir tournant (Exp. Michelson, Pease, Pearson dans le vide).

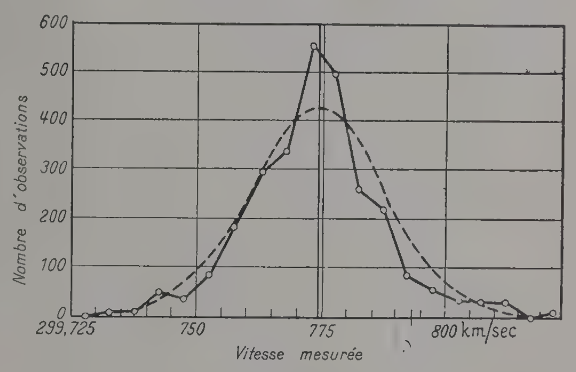


Fig. 6. — Courbe d'erreurs (Michelson, Pease, Pearson).

Nous devons, en conclusion, dire que les expériences de Michelson sont à la limite de ce qui était possible avec des obturateurs mécaniques. Sa méthode ne pouvant pas être rendue différentielle à cause de la longueur du faisceau adoptée, il semble difficile de dépasser la précision qu'il a obtenu.

2-2-2. *Mesures de Bergstrand* [6]. — Des mesures du même type ont été reprises à l'aide de cellules de Kerr qui jouent le rôle du miroir tournant en modulant le faisceau.

La meilleure méthode récente est celle de Bergstrand qui a construit un géodimètre, appareil qui sert à mesurer les distances et accessoirement la vitesse de la lumière.

L'arrangement optique de Bergstrand (*fig.* 7) est le suivant : la lentille P_1 projette l'image d'une petite source continue de lumière entre les plaques d'une

cellule de Kerr Kc. De chaque côté de la cellule, sur le trajet du faisceau, sont croisés deux primes de Nicol N_1 et N_2. Le système optique projette L sur le miroir M_3

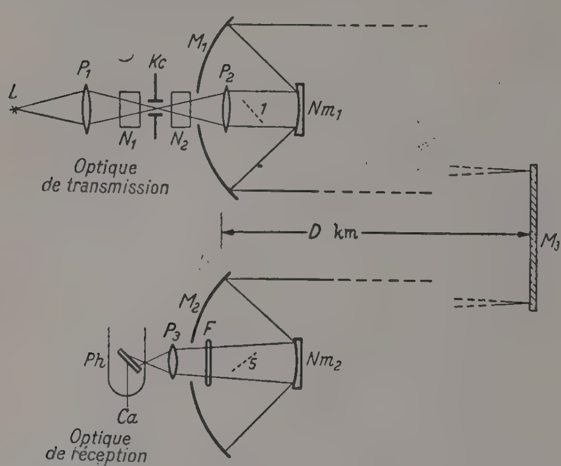


FIG. 7. — Utilisation d'une cellule de Kerr (Bergstrand).

qui renvoie une partie de la lumière sur le récepteur qui est un multiplicateur d'électrons.

Devant N_2 l'intensité de la lumière dépend de la tension entre les plaques de la cellule de Kerr ;

$$J = J_0 \sin^2 k . V^2$$

J intensité, J_0 et k constantes, V différence de potentiel entre les plaques. L'intensité de la lumière en fonction de V est donnée par la figure 8 ; entre a et b

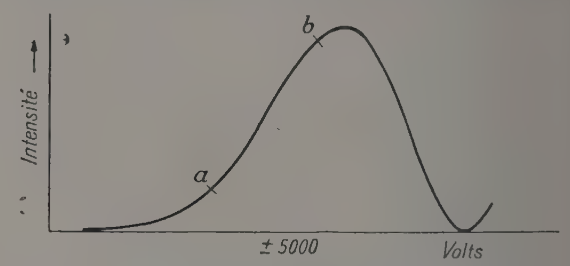


FIG. 8. — Lumière transmise par la cellule de Kerr en fonction de la tension appliquée.

la variation est sensiblement linéaire. On choisira donc une tension de repos de la cellule comprise entre a et b et on lui ajoutera une tension alternative ; dans ces conditions l'intensité de la lumière suivra les variations de cette dernière.

Les plaques de Kc sont alimentées en tension de haute fréquence à partir de l'oscillateur à cristal Cr

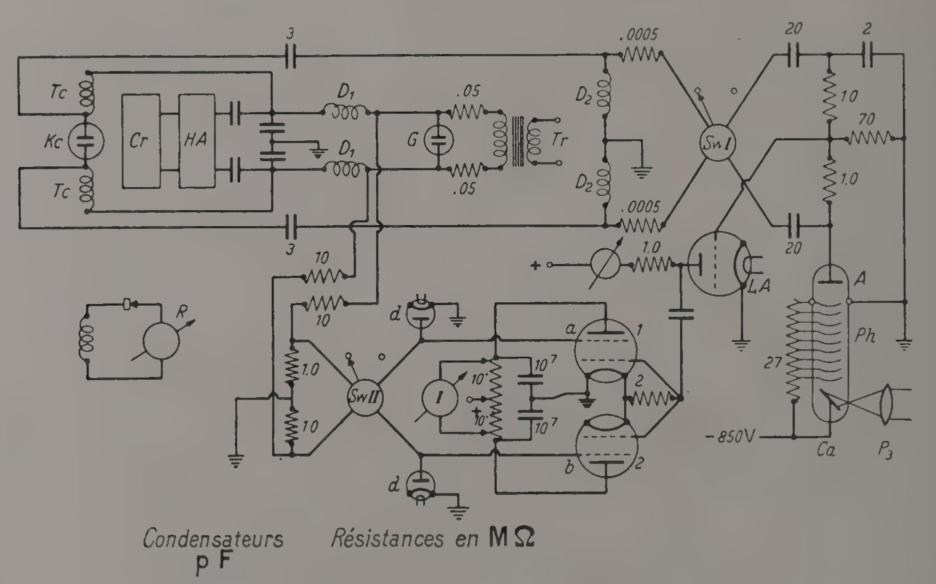


FIG. 9. — Montage électrique de Bergstrand les écrans des lampes ont été omis.

par l'amplificateur HA et les bobines Tc (*fig.* 9). L'amplitude de la tension HF est 2 000 volts et la fréquence 8,33 Mc. Au lieu d'une tension de repos constante, on applique une tension rectangulaire alternative de 5 000 volts à 50 périodes. On a donc l'équivalent d'une tension de repos constante, comprise entre a et b dont le signe change cent fois par seconde; simultanément, la haute fréquence change de phase.

L'anode du multiplicateur d'électrons est alimentée en haute fréquence à partir de la cellule de Kerr par l'intermédiaire de condensateurs à faible capacité qui ne laissent pas passer la basse fréquence ; des bobines à la masse éliminent ce qui en reste. On peut inverser la phase de la haute fréquence sur le multiplicateur à l'aide d'un commutateur. Suivant les relations de phase entre la lumière et la tension d'alimentation du

multiplicateur, on pourra obtenir des intensités redressées plus ou moins grandes dans le circuit d'anode.

Le but du montage est de créer une périodicité spatiale dans l'onde qui se propage (²).

Bergstrand apporte un soin particulier aux corrections ; il détermine expérimentalement le point exact où la cellule de Kerr semble agir et corrige les effets de convergence sur le miroir M_3 où se forme l'image de L. Comme nous en faisions remarquer l'utilité dans l'introduction, il fixe la tension d'alimentation et la température de couleur de la source. L'image sur le multiplicateur (type RCA) est ponctuelle de façon à obtenir des temps de transit identiques de tous les électrons et pour ne pas perdre sur la précision des pointés.

La mesure comporte en définitive celle d'une longueur et celle d'un temps, le résultat de Bergstrand est

$$c = 299\,793{,}1 \pm 0{,}25 \quad \text{ou} \pm 0{,}30 \text{ km/s.}$$

Il peut sans doute être amélioré. L'application pratique du géodimètre est la mesure des longueurs (l'appareil est commercialisé au même titre que le Shoran).

2-3. Mesure des vitesses de propagation des rayons γ. — Cleland-Jastram [14].

Cette mesure présente l'intérêt d'étendre jusqu'à 10^{20} le domaine de fréquence où la vitesse des ondes électromagnétiques a été mesurée. On utilise pour cela des compteurs à coïncidences dont le temps minimum de résolution peut atteindre 10^{-9} seconde. Deux compteurs sont placés aux deux extrémités d'un radiateur de ^{64}Cu. La source et un compteur sont liés à un support convenable. L'autre compteur est déplacé par exemple sur un banc d'optique. La différence entre les temps de transit est déterminée pour cinq positions différentes du compteur.

Le résultat obtenu :

$$c = 2{,}983 \pm 0{,}015 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

n'a pas grande valeur du point de vue de sa précision (1/200) mais il est intéressant que l'expérience ait été tentée.

Il serait utile toutefois d'étudier le processus de la mesure qui met en jeu l'aspect corpusculaire du rayonnement.

2-4. Méthode astronomique de Römer [47]. — *Observation des éclipses des stallites de Jupiter* (fig. 10). — Un satellite tournant autour de la planète avec une vitesse constante, l'intervalle de temps entre deux entrées dans le cône d'ombre de Jupiter devrait être constant. Il est plus long lorsque Jupiter s'éloigne de la Terre, plus court lorsqu'il s'en rapproche.

L'étude de ces variations permet de déterminer le temps mis par la lumière pour parcourir le diamètre de l'orbite terrestre, soit 22 minutes.

La valeur que Römer en avait déduit pour c était 214 300 km/s. Les mesures modernes dues à Rabe ont donné $c = 299\,840 \pm 60$ km/s.

(²) Haute fréquence électrique . . . 8,332 Mc
Haute fréquence optique . . . . 16,664 Mc
Vitesse de propagation de l'ordre de $3 \cdot 10^8$ mètres/s.
Périodicité spéciale de l'ordre de 9 mètres.

La précision semble très mauvaise par rapport aux autres méthodes.

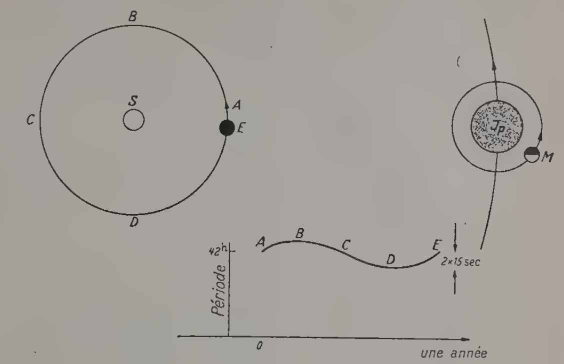


Fig. 10. — Méthode de Römer.

3. **Mesure de vitesse de phase.** — 3-1-1 Interférences de deux ondes issues de deux sources distinctes — Florman [24]. — Si l'on considère deux récepteurs en R_1 et R_2 le problème qui se pose est de déterminer les lignes équiphases (*fig.* 11) sur lesquelles

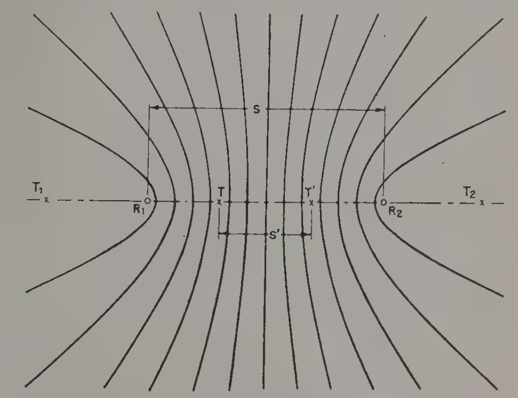


Fig. 11. — Lignes équiphases de Florman.

un émetteur peut se déplacer sans modifier les conditions de réception en R_1 et R_2. Les deux demi-droites R_1T_1 et R_2T_2 font partie de la famille des hyperboles, solution du problème. Si S est la distance R_1R_2, f la fréquence de l'onde reçue, Φ la variation de phase en unités 2π (nombre entier de maxima ou de minima), pour un déplacement de l'émetteur de R_1 à R_2, n l'indice de réfraction (de phase) de l'air pour les ondes considérées, la vitesse de phase V est donnée par

$$V = f \lambda n$$

$$\lambda = S/\Phi \qquad V = f(S/\Phi)\, n.$$

On voit que le déplacement de l'émetteur pourra se faire d'un point quelconque de R_1T_1 à un point quelconque de R_2T_2 avec le même changement de phase que pour un déplacement de R_1 à R_2. L'utilisation de ce résultat permet d'éviter des phénomènes de proximité au voisinage de R_1 et R_2.

Si l'on déplace l'émetteur seulement entre T et T'

situés sur R_1R_2 à une distance S' l'un de l'autre ; l'émetteur étant en T, la différence de phase à la réception en R_1 et R_2 est

$$\Phi_1 = \frac{d_2 - d_1}{\lambda}$$

s'il est en T'

$$\Phi_2 = \frac{d'_2 - d'_1}{\lambda}$$

$$\Phi' = \Phi_1 - \Phi_2 = 2T'T/\lambda = 2S'/\lambda$$

de là on tire la longueur d'onde :

$$\lambda = 2S'/\Phi'.$$

Pour accroître la précision sur λ il faut augmenter S'. On ne peut pas dépasser S ni même l'atteindre à cause des effets de voisinage. Mais on peut réaliser le déplacement équivalent à S en contournant R_1 et R_2 et en arrivant sur R_1T_1 et R_2T_2. On préfère éviter ce déplacement : on utilise pour cela deux générateurs accordés sur la même fréquence (en réalité décalés de 100 Kc) et on note le changement de phase à la réception, aux deux récepteurs, lorsque l'émission est commutée. Il suffit, au moyen d'une expérience préliminaire (avec déplacement), d'avoir mesuré la différence de phase en unités 2π. Il reste alors à mesurer l'excédent d'ordre avec précision ; on calcule V par la formule donnée précédemment

$$V = f(S/\Phi)\, n$$

la fréquence est connue à $2/10^{-7}$ près, la distance mesurée avec des règles en invar de 50 m est connue à $0{,}5.10^{-5}$. La correction de courbure de la terre est négligeable

$$(\text{pour } S = 1\,500 \text{ m}, \quad 10^{-8} \text{ env.}).$$

Il faut tenir compte de signaux parasites (échos), du défaut d'alignement, des phénomènes de voisinage (zone interdite de 500 λ autour de l'émetteur à partir de laquelle la vitesse de propagation est constante à $0{,}2.10^{-6}$ près), des effets de câble, etc...

Le résultat, $c = 299\,795{,}1 \pm 3{,}1$ km/s ne paraissait pas à son auteur en accord avec ceux de Michelson, Pease, Pearson et de Rank; nous avons vu que les premiers étaient sujets à caution, nous examinerons les derniers plu sloin.

3-1-2. Interférence de deux ondes issues d'une même source (analogie avec un interféromètre de Michelson). Froome [26].

Une onde hertzienne de fréquence $2{,}4.10^{10}$ ($\lambda = 1{,}25$ cm) est envoyée sur un T ; une partie est sortie de l'appareil par un cornet, l'autre est réfléchie par un piston mobile et renvoyée sur un récepteur. La partie rayonnée à l'extérieur est réfléchie par un miroir R et renvoyée au récepteur. Dans le guide qui y conduit cette onde interfère avec la première (*fig.* 12).

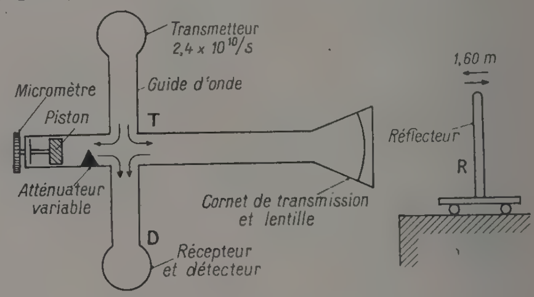


Fig. 12. — Méthode de Froome.

En déplaçant le miroir R d'une longueur donnée on peut compter un certain nombre de minima des signaux reçus. On en déduit facilement la longueur d'onde, donc la vitesse.

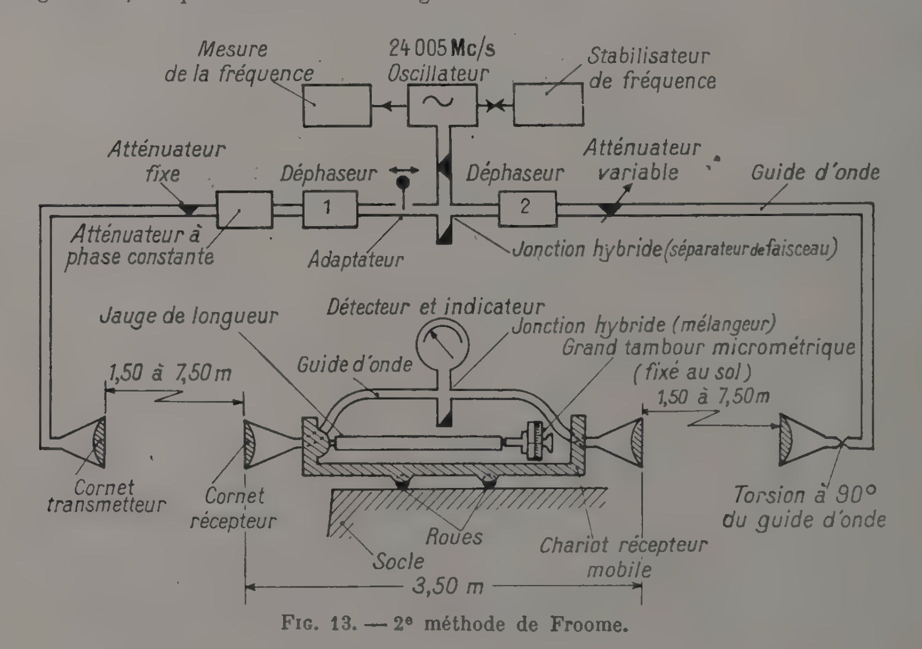


Fig. 13. — 2e méthode de Froome.

Les premières mesures ont donné

$$c = 299\,792{,}6 \pm 0{,}7 \text{ km/s.}$$

L'appareil a été perfectionné [27]. Le nouveau montage est plus symétrique (*fig.* 13). En éloignant le miroir R du montage précédent on diminuait l'intensité de l'onde correspondante et on était conduit à atténuer l'onde directe. Cette atténuation risquait de modifier la phase. Froome a réalisé un atténuateur à phase constante (*fig.* 14) qui est un interféromètre à deux ondes ; chaque onde incidente est divisée en deux et chaque onde sortante résulte de la combinaison de deux ondes ayant tourné de $+\alpha$ et $-\alpha$ par rapport à l'onde initiale (*fig.* 15) ; d'autre part le système mobile à deux cornets comprend le récepteur. On compare directement son déplacement à un étalon à bouts.

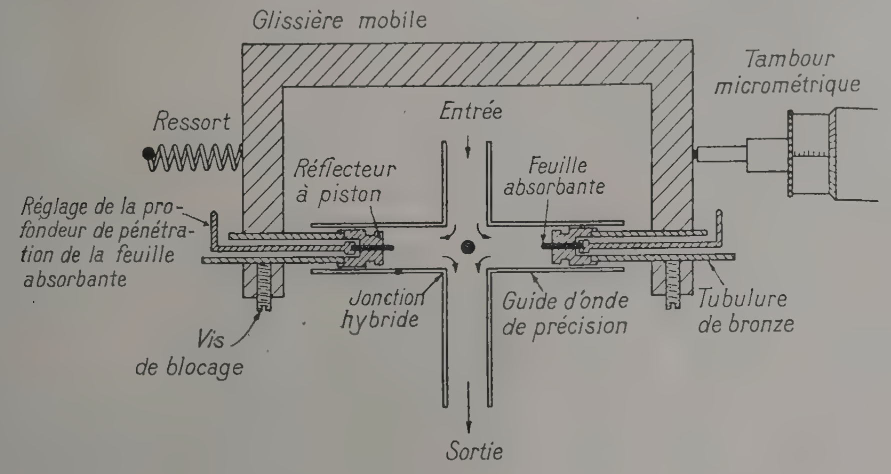


FIG. 14. — Atténuateur de Froome.

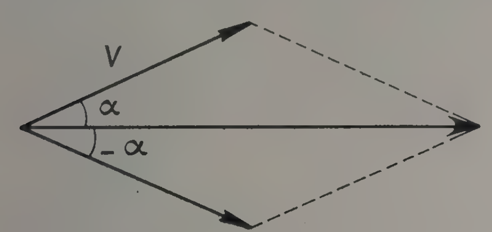


FIG. 15. — Atténuation de l'onde par rotation de + et — α.

Le résultat obtenu est

$$c = 299\,793{,}0 \pm 0{,}3 \text{ km/s.}$$

Un appareil en construction avec $\lambda = 4$ mm devrait permettre une précision triple. Nous passons sous silence les corrections de diffraction apportées par Froome et dues à l'utilisation d'ondes sphériques.

3-1-3-1. INTERFÉRENCES D'UNE MULTIPLICITÉ D'ONDES HERTZIENNES. — Interféromètre de Fabry-Perot, Culshaw [16].

Profitant des perfectionnements apportés aux couches réflectrices, Culshaw arrive par empilements de diélectriques à obtenir $R = 0{,}9977$ donc une finesse théorique d'analyse.

$$\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R} \# 1\,365$$

c'est cette finesse qui limite la précision sur λ.

Si $\lambda = 5$ mm, lorsqu'on fait varier l'épaisseur de l'interféromètre de 1 à 2 m la précision relative est

$$1/400 \times 1/1365 \# 2.10^{-6}$$

ce qui correspond pour c à 0,6 km/s ; malheureusement les dimensions de l'interféromètre sont trop petites pour que l'on puisse supposer un grand nombre de réflexions et par suite la finesse théorique n'est pas atteinte, de plus. la cohérence de la source est peut-être insuffisante

On doit pouvoir améliorer le procédé en accroissant les dimensions des miroirs.

3-1-3-2. CAVITÉ RÉSONNANTE. — Essen et Gordon-Smith [19], Essen [20, 21].

La fréquence de résonance d'une cavité cylindrique est calculable

$$f_{Arz} = v\sqrt{\left(\frac{k}{\pi D}\right)^2 + \left(\frac{z}{2L}\right)^2}$$

v vitesse des ondes ; D diamètre de la cavité ; L longueur ; k est la racine de l'équation :

$$J_A(x) = 0 \text{ mode E}$$

$$J'_A(x) = 0 \text{ mode H}$$

A, r, z sont des entiers et définissent le mode de vibration. Une valeur finie du facteur de surtension Q abaisse la fréquence de $f/2Q$ pour une cavité vide

$$C = \frac{f_{Arz}\left(1 + \frac{1}{2Q}\right)}{\sqrt{\left(\frac{k}{\pi D}\right)^2 + \left(\frac{z}{2L}\right)^2}}.$$

Dans un premier appareil (voir *fig.* 16) les mesures de D et L de la cavité étaient délicates.

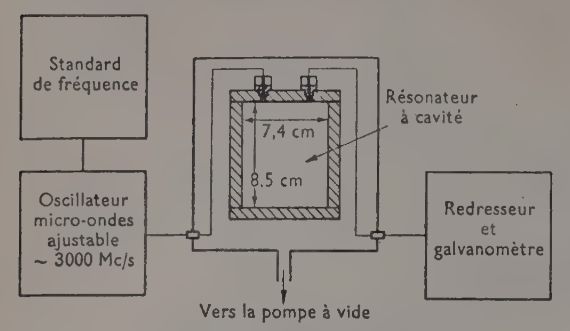


Fig. 16. — Résonateur d'Essen.

Dans un deuxième (*fig.* 17), on fait varier L ce qui permet d'éliminer D et on travaille sur plusieurs fréquences : on trouve 299 792,5 ± 1 km/s.

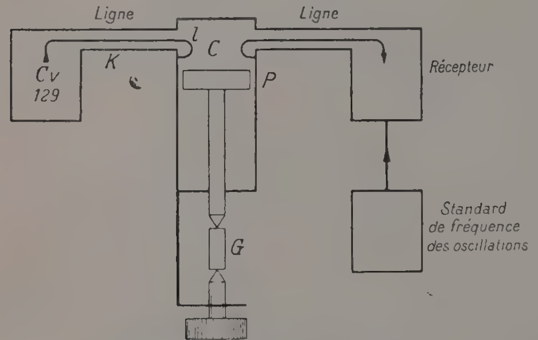


Fig. 17. — 2e méthode d'Essen.

Les erreurs sont dues surtout aux irrégularités de la cavité.

Stroke dans une intervention au Colloque de spectroscopie interférentielle (3) a signalé qu'en utilisant les ressources techniques du M. I. T. il pensait réaliser une cavité beaucoup plus parfaite et gagner un facteur supérieur à 10 sur cette détermination [51].

3-2-1. Interférences lumineuses en deux ondes. Cette méthode n'est pas généralement utilisée, on lui préfère les mesures en ondes multiples qui donnent en principe une meilleure précision. La mesure de N n'est pas directe.

3-2-2. Interférences en ondes multiples (Rank) [41, 42, 43, 44, 45, 46].

L'essentiel de la méthode consiste à déterminer λ et la fréquence pour les raies d'une bande d'absorption de HCN.

A vrai dire ce ne sont pas les mêmes raies qui sont en cause pour les deux mesures.

Les mesures de fréquences ont été faites par ondes hertziennes pour la transition $J = 0 \rightarrow 1$ pour $HC_{12}N$, $HC_{13}N$, $DC_{12}N$ par Townes et ses élèves [5] à la demande de Rank.

(3) Bllevue (France), septembre 1957.

L'étude des niveaux de rotation pour une molécule diatomique ou polyatomique linéaire donne

$$\nu = F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + HJ^3(J+1)^3 + \dots$$

J est le nombre quantique de rotation et ν la fréquence

$$B = h/8\pi^2 I$$

I moment d'inertie pour l'état particulier de vibration en question. BDH et ν sont mesurés en unités de fréquence. La transition $0 \rightarrow 1$ de rotation correspond à :

$$2B - 4D + 8H + \dots .$$

On peut aussi déterminer B, D et H par les raies de vibration-rotation infra-rouge des bandes 103 et 004.

Le rapport des déterminations de B hertzien et infrarouge donne c.

Dans une première série de mesures le terme H est négligé, la correction correspondante a été reprise par la suite. La seule supposition est que pour des pressions basses ou très basses $2B - 4D$ ne varie pas.

HCN a été choisi parce qu'il présentait une bande convenable dans la région de 8 000 à 9 000 Å et que B permettait une bonne mesure en absorption.

On utilise pour la mesure optique un tube à gaz à réflexions multiples. Le trajet lumineux équivalent est de 215 m avec une pression comprise entre 35 et 70 mm de mercure pour éviter un élargissement des raies. Le réseau a 15 000 traits pour 6,5 pouces, il est aluminé ; il est encore insuffisant pour donner une résolution convenable.

L'étalon de Fabry-Perot associé ($e = 21{,}35$ mm) permet par mesure des diamètres des anneaux sur les raies d'absorption de déterminer leur nombre d'onde.

Les mesures en ondes ultra-courtes donnent

$$2B - 4D + 8H \text{ en Mc/s.}$$

Les mesures en infra-rouge donnent :

$$\nu = \nu_0 + (B' + B'')\, m + (B' - B'' - D' - D'')\, m^2 - (2D' + 2D'' - H' - H'')\, m^3 - [(D' - D'') - 3(H' - H'')]\, m^4 + 3(H' + H'')\, m^5 + (H' - H'')\, m^6 + \dots \text{ en cm}^{-1}.$$

On peut donc par mesure de plusieurs raies obtenir $B'\, B''$, $D'\, D''$; en général H' et H'' sont déterminés indirectement.

La connaissance de D'' permet de corriger la fréquence mesurée par voie hertzienne (distorsion centrifuge sur B_{000}),

la donnée expérimentale est

44 315 800 ± 0,010 c/s

la donnée corrigée

44 315 975 ± 0,011 c/s.

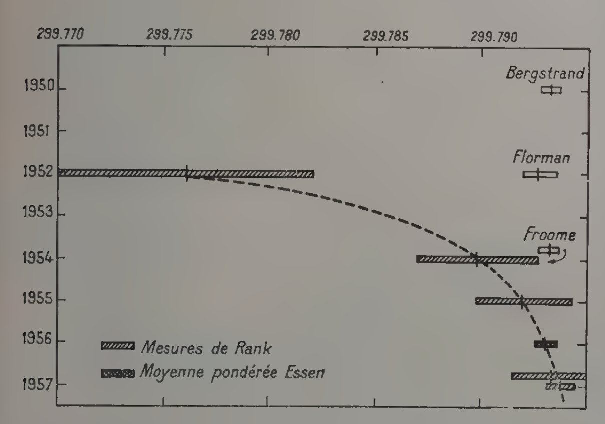
Nous donnons dans un tableau les déterminations successives de Rank et celles des autres auteurs (tableau 1).

Les derniers résultats de Rank sont

$$c = 299\,793{,}7 \pm 0{,}7 \text{ km/s.}$$

Les difficultés rencontrées sont dues au fait que l'on utilise des raies d'absorption et non des raies d'émission, les pointés étant plus difficiles dans ce cas.

TABLEAU I



La valeur trouvée qui a été publiée récemment (4) est en bon accord avec les autres déterminations.

4. **Les moyennes pondérées.** — Les résultats des mesures indiquées plus haut ont été groupés dans le Tableau 2.

(4) Colloque de spectroscopie interférentielle, Bellevue, septembre 1957.

Nous n'y avons pas fait figurer d'autres résultats dont les valeurs étaient voisines. On trouvera dans les mises au point de Bergstrand, d'Essen ou de Birge des tableaux plus complets, comprenant non seulement la valeur brute donnée par l'expérimentateur, mais aussi la valeur corrigée par le critique (la correction provenant d'une recherche et d'une identification des erreurs systématiques ou tenant à une appréciation plus exacte de la limite d'erreur).

A partir de ces tableaux très complets, il est tentant de faire une moyenne pondérée pour déduire la valeur de c convenable et la précision que l'on peut admettre. Ceci nous semble illusoire pour plusieurs raisons : les auteurs donnent rarement leurs courbes d'erreurs et des publications de résultats complets sont exceptionnels. Les *appréciations* d'erreurs des expérimentateurs sont un peu arbitraires, même si elles sont obtenues par application d'une méthode mathématique sérieuse (méthode des moindres carrés par exemple, ainsi que Poincaré [39] l'a déjà signalé).

Cet arbitraire fausse, au départ, la pondération des résultats. La compétence du critique n'étant pas universelle, il peut aussi lui échapper certaines erreurs systématiques et le poids qu'il accorde à un résultat peut devenir très subjectif (à titre indicatif, les résultats de Michelson ont impressionné beaucoup d'expérimentateurs).

Nous ne nous étonnerons pas des écarts entre les moyennes pondérées que nous reproduisons ci-dessous et qui justifient notre abstention :

1941	Birge	299 776	± 4 km/s
1951	Bearden et Watts.........	299 790,0	± 0,7
1951	Dumond Cohen	299 790,2	± 0,9
1956	Bergstrand................	299 793,0	± 0,3

TABLEAU 2

l_m	longueur mesurée
N	fréquence (en mégacycle/s) de l'onde étudiée
v	vitesse (ramenée au vide) donnée par l'auteur
Δv	erreur donnée par l'auteur

Déterminations récentes de c

	Année	l_m	$N_{Mc/s}$	$v_{km/s}$	Δv
I. — *Vitesse de signal.*					
1. — Ondes hertziennes (1) :					
Aslakson	1951	3.10^5	300	299 794,2	± 1,9
2. — Ondes lumineuses :					
Michelson	1927	35 000	0,004	299 800,5	± 4
Michelson-Pease-Pearson....	1935	15 000	0,02	299 774	± 11
Bergstrand	1950	6 000	8	299 793,1	± 0,3
3. — Rayons γ :					
Cleland-Jastram	1951	3	10^{14}	283 3 ...	± 15 000
II. — *Vitesse de phase.*					
1. — Ondes hertziennes (1) :					
Essen	1950	0,1	10 000	299 792,5	± 1
Froome	1952	2	24 000	299 792,6	± 0,7
Florman	1955	1 500	173	299 795,1	± 3,1
2. — Ondes lumineuses :					
Rank	1957	0,02135	44	299 793,7	± 0,7

(1) La fréquence indiquée est la fréquence de modulation (Michelson-Michelson, Pease, Pearson-Bergstrand) ou la fréquence des ondes hertziennes de référence (Rank).
La fréquence de la lumière est de l'ordre de 6.10^8 Mc/s.

ainsi de 1941 à 1951 la valeur de c est sortie des limites à l'intérieur desquelles Birge l'avait fixée ; de 1951 à 1956, nous constatons un nouveau saut. Que nous réserve l'avenir ?

Une autre raison d'abstention peut être mise en évidence par la dispersion ou la convergence des résultats d'une équipe :

dans le cas de Michelson, les premières mesures qui n'étaient vraisemblablement qu'une étape sont actuellement considérées comme les meilleurs, celles de Michelson-Pease et Pearson, plus récentes étant affectées d'erreurs systématiques ;

dans celui de Rank et de ses élèves nous assistons à un progrès que l'on pourrait presque analyser mathématiquement (voir la courbe en pointillé (tableau 1). Ce progrès est-il réel ? La question est d'importance, mais ne sera résolue que lorsque nous aurons le recul nécessaire. Actuellement la prudence nous conseille de donner seulement l'orientation des résultats.

La tendance actuelle est de placer la vitesse de la lumière dans le vide aux environs de 299 793 km/s ; il est vraiment prématuré de fixer la précision de cette détermination.

Porter un jugement de valeur sur les différentes méthodes de mesure est aussi très difficile. *A priori*, il semble que les meilleures soient les plus simples dans leur principe et dans leur réalisation. Le critère de simplicité n'étant d'ailleurs pas immédiat.

On pourrait aussi raisonner autrement et, prenant les dernières moyennes pondérées, considérer que l'on a une variation séculaire ; Birge avec beaucoup d'humour a ironisé sur les travaux de de Bray [10, 11] (1927-1934) qui a donné une diminution de 4 km/s par an ou d'Edmonson qui a trouvé une variation harmonique représentée par l'équation $c = 299\,885 + 115 \sin (2\pi/40)$ (D-1901) ; on ne peut partir de moyennes pondérées portant sur des expériences effectuées à des dates différentes pour prouver cette variation.

V. **Les expériences relativistes.** — Ces expériences sont en général des expériences différentielles ; elles avaient pour but l'étude de l'indépendance de c vis-à-vis de la vitesse d'entraînement de la source ou de celle de l'appareil de mesure. Elles sont un peu dépassées maintenant à cause de la grande précision des mesures ordinaires.

Nous donnerons rapidement les schémas de principes des expériences.

Expérience de Michelson-Morley [36] (*fig.* 18). — La flèche, sur la figure indique la direction de la vitesse de la terre. L'appareil est un interféromètre de Michelson.

Par rotation de l'interféromètre, on pourrait, en mesurant le déplacement du système de franges, déceler un vent d'éther de 3 km/s ; malheureusement ceci est à la limite des possibilités de l'appareil.

Expérience de Miller [35]. — La longueur du parcours de la lumière est encore accrue (*fig.* 19), les résultats portent sur 200 000 lectures, l'effet observé n'atteindrait que le vingtième de celui qui est attendu.

Expérience d'Essen (1955). — Faisant tourner sa cavité autour d'un axe vertical, Essen ne trouve aucun entraînement (vent d'éther inférieur à 3 km/s).

Toutes ces mesures, avec le déplacement de l'appareil qu'elles comportent sont difficiles et les résultats obtenus ont une précision qui est de l'ordre de celle des mesures non différentielles.

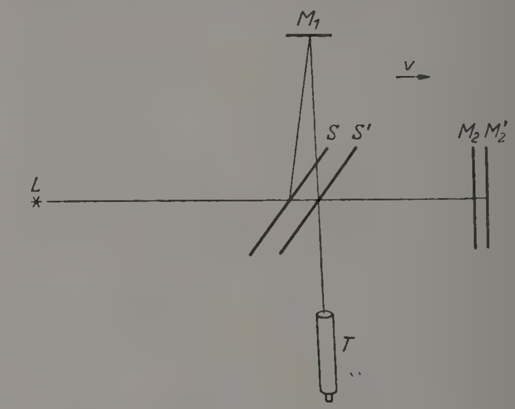


FIG. 18. — Méthode de Michelson-Morley.

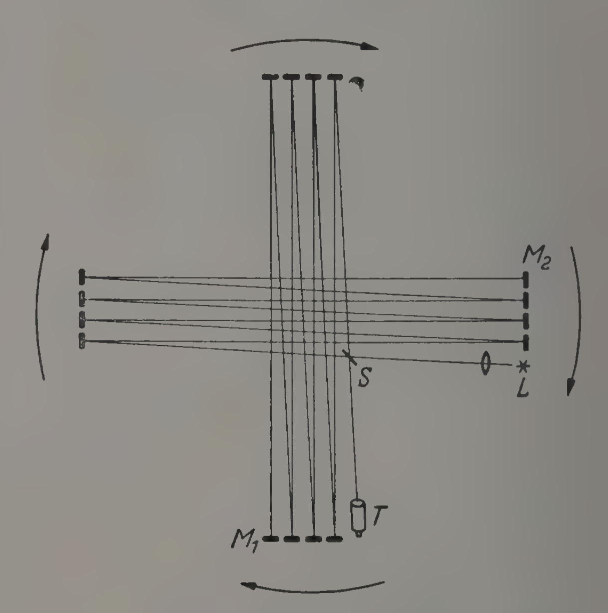


FIG. 19. — Méthode de Miller.

Conclusion. — Actuellement la précision sur la détermination de la vitesse de la lumière dans le vide est de l'ordre de 10^{-6} en valeur relative.

Jusqu'à quel point est-il possible d'améliorer les mesures ? Théoriquement, avec la définition des étalons actuels, on ne peut pas dépasser une précision de mesure de 10^{-7} pour les longueurs et de 10^{-10} pour les temps. Les progrès des techniques posent donc à propos de c le problème du renouvellement des étalons. Cette question est en cours d'étude et finira bien par être résolue.

Ce qui est beaucoup plus grave, c'est la position d'expérimentateurs comme Aslakson ou Bergstrand qui semblent persuadés de la nécessité de considérer la

vitesse de la lumière comme une unité. Cette position ne semble pas en contradiction avec le point de vue des théoriciens et irait même au-devant de leurs vues.

Bien qu'il soit inhabituel d'envisager une telle révision qui met en cause tous les systèmes d'unité actuellement utilisés, ceci peut poser le problème du remplacement des unités fondamentales : longueur, masse, temps par vitesse, masse et temps. Cette question n'est pas simple, elle implique la réalisation d'un étalon de temps acceptable par les astronomes et un nouvel effort sur la mesure de la vitesse de la lumière.

Je remercie M. le Pr Lucas, Directeur du Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne, MM. Lennuier et Costa de Beauregard dont les avis m'ont été précieux au cours de cette étude.

Manuscrit reçu le 26 décembre 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Aslakson (C. I.) et Rice (D. A.), *Trans. Amer. Geophys. Un.*, 1946, **27**, 459.
[2] Aslakson (C. I.), *Trans. Amer. Geophys. Un.*, 1949, **30**, 475.
[3] Aslakson (C. I.), *Trans. Amer. Geophys. Un.*, 1951, **32**, 813.
[4] Barrel (J. E.) et Sears (H.), *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 1939, **238** A, 1.
[5] Bearden (J. A.) et Watts (H. M.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 73.
[6] Bergstrand (E.), *Ark. Phys.*, 1950, **2**, 119.
[7] Bergstrand (E.), *Hand. Physik*, 1956, **24**, 1.
[8] Biot (A.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1129.
[9] Birge (R. T.), *Rep. Prog. Phys.*, 1941, **8**, 90.
[10] Gheury de Bray (M. E. J.), *Arts. Nackr.*, 1927, **230**, 449.
[11] Gheury de Bray (M. E. J.), *Nature*, London, 1934, **133**, 464 et 948.
[12] Brillouin (L.), *Ann. Physik*, 1914, **44**, 203-240.
[13] Brillouin (L.) et Parodi (M.), Propagations des ondes dans les milieux périodiques, Masson et Cie, 1956.
[14] Cleland (M. R.) et Jastram (P. S.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 271.
[15] Cornu (A.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1874, **79**, 1361.
[16] Culshaw (W.), *Proc. Phys. Soc.*, 1953, B, **66**, 597.
[17] Du Mond (J. W.) et Cohen (E. R.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 555.
[18] Edmonson (F. K.), *Nature*, London, 1934, **133**, 759.
[19] Essen (L.) et Gordon-Smith (A. C.), *Proc. Roy. Soc.*, 1948, A **194**, 348.
[20] Essen (L.), *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A **204**, 260.
[21] Essen (L.), *Nature*, London, 1955, **175**, 793.
[22] Essen (L.), *Endeavour*, 1956, **15**, n° 58, 91.
[23] Fizeau (H.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1849, **29**, 90.
[24] Florman (E. F.), *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1955, **54**, 335.
[25] Foucault (L.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1862, **55**, 501.
[26] Froome (K. D.), *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A **213**, 123.
[27] Froome (K. D.), *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A, **223**, 195.
[28] Hector et Woernley, Univ. de Buffalo, 1945.
[29] Jouguet (M.), Le champ électromagnétique, Ar. Colin, 1935, 98.
[30] Kohlraush (F.) et Weber (W.), Elektrodynamische Massbestimmung, Bd III, S, 221, 1887.
[31] Kroll (C. W.), *Trans. Amer. Geophys. Un.*, 1949, **30**, 1.
[32] Maxwell (J. C.), *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 1868, **158**, 643.
[33] Michelson (A. A.), *Astrophys. J.*, 1927, **65**, 1.
[34] Michelson-Pease-Pearson, *Astrophys. J.*, 1935, **82**, 26.
[35] Miller (D. C.), *Rev. Mod. Physics*, 1933, **5**, 203.
[36] Morley (E. W.) et Miller (D. C.), *Phil. Mag.*, 1905, **9**, 680.
[37] Newcomb (S.), *Naut. Alm.*, 1885, 112.
[38] Perot (A.) et Fabry (Ch.), *Ann. Chim. Phys.*, 1898, **13**, 404.
[39] Poincaré (H.), Calcul des probabilités, Gauthier-Villars, Paris, 1912, p. 237 et 240.
[40] Rabe (E.), *Astr. Phys. J.*, 1950, **55**, 112.
[41] Rank (D. H.), Ruth (R. P.) et Vander Sluis (K. L.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 799.
[42] Rank (D. H.), Ruth (R. P.) et Vander Sluis (K. L.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 693.
[43] Rank (D. H.), Shearer (J. N.) et Wiggins (T. A.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 575.
[44] Rank (D. H.), Bennett (H. E.) et Bennett (J. M.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 993.
[45] Rank (D. H.), Guenther (A. H.), Shearrer (J. N.) et Wiggins (T. A.), *J. O. S. A.*, 1957, **47**, 148.
[46] Rank (D. H.), Colloque de spectroscopie interférentielle, Bellevue, septembre. *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 402.
[47] Rymer. *Mém. Acad. Sc., Paris* (I), 1666-1699, **10**, 575, (1730). Cassini, *Journ. des Savants*, p. 233, 7-12-1676.
[48] Rozenberg (G.), *Usp. fiz. Nauk*, S. S. S. R., 1952, **48**, n° 4, 599.
[49] Sommerfeld (A.), *Ann. Physik*, 1914, **44**, 177-202.
[50] Townes (C. H.), Nethercot (A. H.) Jr. et Klein (J. A.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 798.
[51] Zacharias (J. R.), et collab., *Quart. Prog. Rep.* of the Res. Lab. of El. M. I. T. 15 jan. 1956, p. 59 ; 15 avr. 1956, p. 31 ; 15 juil. 1956 p. 27 ; 15 oct. 1956 p. 46. 15 jan. 1958, à paraître.

LETTRES A LA RÉDACTION

EXCITATION COULOMBIENNE DE ^{194}Pt ET ^{195}Pt

Par R. Barloutaud, T. Grjebine, P. Lehmann, A. Lévêque, J. Quidort et G. M. Temmer,
S. R. N. B. E., C. E. N., Saclay.

^{194}Pt. — Dans un travail précédent [1] nous avions essayé de mettre en évidence l'excitation du second niveau de 620 keV du ^{194}Pt. Cette expérience effectuée sur une cible de platine naturel en détectant en coïncidence les rayonnements γ de 328 et 293 keV émis au cours de la désexcitation en cascade du niveau de 620 keV nous avait conduits à un résultat négatif. La limite que l'on pouvait déduire pour le rapport des probabilités réduites des transitions de 293 keV et 328 keV était :

$$\frac{B_{E_2}\,293}{B_{E_2}\,328} < 0{,}26.$$

Depuis, McGowan et Stelson [2] ont mis en évidence l'excitation du niveau de 620 keV de ^{194}Pt à l'aide d'une cible enrichie en ^{194}Pt et la valeur qu'ils donnent pour le rapport ci-dessus est 0,50 ± 0,15.

Nous avons repris cette étude en améliorant la stabilité de notre appareillage électronique et en mesurant simultanément les coïncidences totales et les

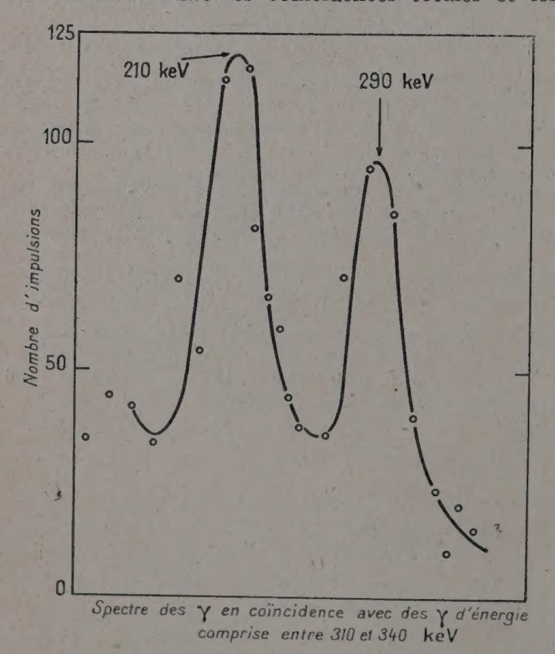


Fig. 1*a*.

coïncidences fortuites. La figure 1(*a*) représente le spectre des rayonnements γ en coïncidence avec le rayonnement γ de 328 keV. Le pic de 290 keV correspond à la coïncidence cherchée, ainsi qu'en témoigne la variation de son intensité avec l'énergie des photons γ détectés en coïncidence. Le fait que nous n'avions pu obtenir cette coïncidence dans l'expérience précédente est dû, d'une part à un manque de stabilité de l'électronique pendant la durée de la mesure (de l'ordre de 30 heures), d'autre part à une mauvaise évaluation des coïncidences fortuites. Nous avons trouvé, pour le rapport $B_{E_2}\,293/B_{E_2}\,328$, la valeur 0,40 ± 0,15 compatible avec celle de Stelson et McGowan.

Elle est comparable à celles trouvées pour ^{192}Os, ^{190}Os, ^{188}Os qui sont respectivement de 0,74, 0,43 et 0,43 [3] ([1]). La différence entre ces valeurs et la valeur théorique (égale à 2) ne paraît pas suffisante pour mettre en doute le caractère de « vibration » de ces niveaux.

^{195}Pt. — La figure 1(*a*) présente en plus du pic à 293 keV un pic à 210 keV, soit précisément l'énergie d'un des niveaux du ^{194}Pt fortement peuplé par exci-

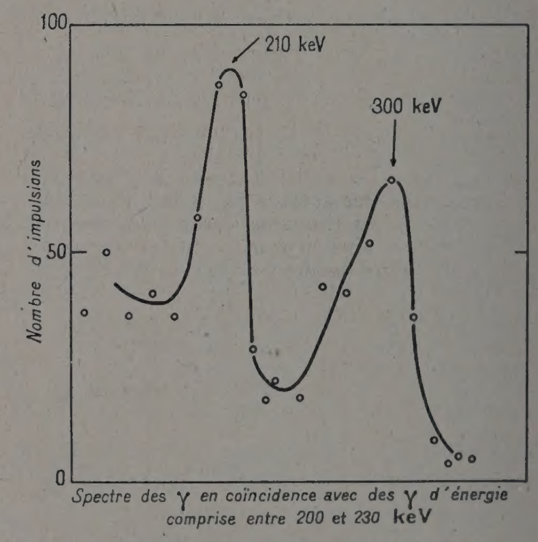


Fig. 1*b*.

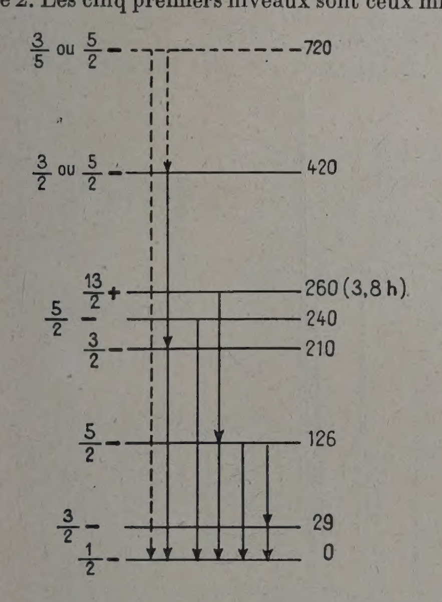
tation coulombienne. Sur la figure 1(*b*) les « pics » de (210 ± 10 et 300 ± 10 keV) représentent des photons en coïncidence avec ceux de 210 keV.

Nous avons effectué des mesures analogues avec une cible enrichie en ^{195}Pt ; les coïncidences 210-210 et 210-300 sont renforcées par rapport aux coïncidences 328-293 (^{195}Pt). D'autre part, la comparaison des spectres directs, obtenus à l'aide de cette cible et de la cible naturelle permet d'attribuer au ^{195}Pt les rayon

([1]) Pour tous ces noyaux la transition entre les deux premiers niveaux excités est supposée purement quadrupolaire électrique.

nements γ de 420 keV ± 10 keV ([2]) et (avec moins de certitude) d'environ 710 keV.

Ces résultats peuvent s'interpréter en supposant que le schéma des niveaux de ^{195}Pt est celui représenté sur la figure 2. Les cinq premiers niveaux sont ceux mis en



évidence par les expériences sur la désintégration de ^{195}Au [4] et ^{195}Pt* [5] et par des expériences antérieures sur l'excitation coulombienne du ^{195}Pt [6, 7, 8]. (Les conclusions des auteurs [4] et [8] sont contradictoires en ce qui concerne l'ordre des transitions de 97 et 29 keV et ainsi la position du premier niveau.) Les spins et parités des deux niveaux à 420 et 720 keV sont soit $3/2^-$, soit $5/2^-$. Si l'on suppose que le noyau ^{195}Pt est encore suffisamment déformé ($\beta \leqslant 0{,}07$) pour pouvoir appliquer le modèle de Nilsson [9], on peut prévoir des niveaux $1/2^-$, $3/2^-$, $13/2^+$, $3/2^-$ et $5/2^-$. Bernstein et Lewis [8] avaient interprété les niveaux de 210 et 240 keV comme étant des niveaux de rotation de la série du fondamental $K = \Omega = 1/2$ et ceux de 29 et 126 comme deux niveaux de rotation de la série $K = \Omega = 3/2$. Les niveaux de 420 et 720 keV pourraient alors être dans ce cas les niveaux

$$I = K = \Omega = 3/2^- \quad \text{et} \quad I = K = \Omega = 5/2^-,$$

le niveau $I = K = \Omega = 13/2^+$ étant l'état isomérique de 260 keV (3,8 h) mis en évidence par Potnis et al.

Cependant, la valeur du paramètre de découplage a intervenant dans la première série de rotation $K = \Omega = 1/2$ est égal à 0,86 alors que sa valeur théorique serait, d'après le modèle de Nilsson, d'environ 0,15. De plus le caractère fortement M_1 de la transition de 210 keV [8] et le rapport des probabilités réduites E_2 des transitions de 210 et 240 keV (environ 5) paraissent incompatibles avec l'existence de niveaux de rotation.

En fait, il est peu probable que l'on puisse interpréter les niveaux d'un noyau tel que ^{195}Pt comme des niveaux collectifs ou à une seule particule. L'interaction entre les mouvements intrinsèque et collectif ainsi que le grand nombre de niveaux présents en rendent difficile une interprétation précise.

([2]) Un rayonnement γ de cette énergie a été mis en évidence par diffusion inélastique de neutrons sur Pt [10].

Lettre reçue le 11 avril 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Barloutaud (R.), Grjebine (T.), Lehmann (P.), Lévèque (A.), Quidort (J.) et Temmer (G. M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 187.
[2] McGowan (F. K.) et Stelson (P. H.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 522.
[3] Barloutaud (R.), Lévêque (A.), Lehmann (P.) et Quidort (J.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 60.
[4] Potnis (V. R.), *Indian J. Phys.*, 1956, **30**, 375.
[5] Potnis (V. R.) et al., *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 753.
[6] Stelson (P. H.) et McGowan (F. K.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 112.
[7] Huus, Byerregaard et Elbeck, *Kgl. Danske Vidensk.*, 1956, **30**, n° 17.
[8] Bernstein (E. M.) et Lewis (H. W.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1345.
[9] Nilsson (S. G.), *Kgl. Danske Vidensk.*, 1955, **29**, n° 16.
[10] Day (R.), Communication privée.

RÉACTION ^{25}Mg (p,γ) ^{26}Al

Par J. C. Bizot, Françoise Muller et G. R. Bishop,
Laboratoire de Physique, École Normale Supérieure.

Nous avons examiné les spectres des rayons -γ fournis par les réactions

$$^{25}\text{Mg}(p, \gamma)^{26}\text{Al} \quad \text{et} \quad ^{25}\text{Mg}(p, p', \gamma)^{25}\text{Mg}$$

aux énergies de bombardement situées entre 0,985 et 2 MeV. Ces résonances avaient été mises en évidence par Taylor et al. [1], Kavanagh et al. [2], Barjon et al. [3].

Dispositif expérimental. — L'accélérateur linéaire est du type Van de Graaff (H. V. E. C.) « Énergie maxima 2 MeV ». La tension est stabilisée par le courant de Corona. Le repérage de l'énergie se fait par mesures du courant magnétisant de l'électroaimant de déviation. La cible est une cible 35 μg/cm^2 de ^{25}Mg séparé déposé sur Tantale. Elle nous a été fournie par l'Atomic Energy Research Establishment Harwell (Angleterre). Les détection des rayons γ est assurée par des cristaux de NaI(Tl) de 8 cm de diamètre sur 8 cm de hauteur suivis de photomultiplicateurs Du Mont n° 6,364. Pour l'étude des spectres les impulsions sont analysées soit par un analyseur Sunvic 60 - 80 - 100 canaux, soit par un RIDL 100 canaux.

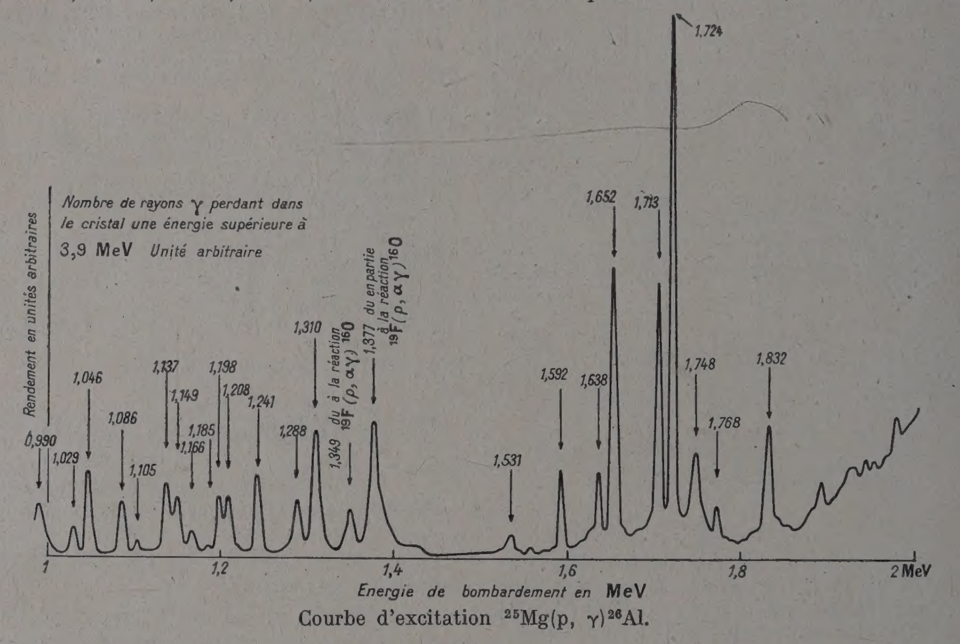
Courbe d'excitation. — Le discriminateur précédant l'échelle est polarisé à une tension correspondant au pic photoélectrique d'un rayon γ de 3,90 MeV. Il convient d'apporter les modifications suivantes aux résultats de [1] et [2] : Il existe une résonance à 1,029 MeV qui se situe entre deux points expérimentaux de [2] ; la bosse située entre les résonances de 1,105 et 1,185 MeV se décompose en trois résonances à 1,137 MeV - 1,149 MeV et 1,166 MeV. La résonance de 1,197 de [1] est en réalité un doublet 1,198 - 1,208.

Étude des spectres, — Elle a permis de montrer que les résonances à 0,990 - 1,029 - 1,046 - 1,086 - 1,105 - 1,137 - 1,149 - 1,166 - 1,198 - 1,208 - 1,241 - 1,288 - 1,310 - 1,377 - 1,531 - 1,592 - 1,638 - 1,652 - 1,713 - 1,724 - 1,748 - 1,768 - 1,832 MeV sont des résonances de $^{25}Mg(p, \gamma)^{26}Al$.

Les résonances à 1,185 - 1,288 - 1,531 - 1,592 - 1,638 - 1,768 - 1,832 - 1,898 - 1,938 - 2,073 MeV sont surtout des résonances de $^{25}Mg(p, p', \gamma)^{25}Mg$. Les résonances 1,198 - 1,310 - 1,377 - 1,652 - 1,713 - 1,748 - fournissent le rayon de 0,58 MeV dû à

$$^{25}Mg(p, p', \gamma)^{25}Mg$$

et les rayons de ^{26}Al avec des intensités comparables. Dans la diffusion inélastique le ^{25}Mg est laissé soit dans son premier état excité, soit dans son second état excité (ceci seulement à partir de la résonance à 1,592 MeV).



Courbe d'excitation $^{25}Mg(p, \gamma)^{26}Al$.

Niveau à 5,16 MeV. — La résonance à 1,105 MeV ne peut s'interpréter avec le schéma des niveaux donné par Endt et Braams [4]. Il s'interprète si le niveau de 5,16 MeV indiqué par Broude et al. [5] existe et se désintègre par des transitions aux niveaux 2,06 - 2,07 et 3,16 MeV. La résonance à 1,166 MeV semble présenter également cette transition au 5,16 MeV.

Niveau à 2,39 MeV. — Des mesures en coïncidence sur les rayons γ fournis à la résonance de 1,652 MeV (correspondant à un niveau de ^{26}Al de 7,90 MeV), impliquent l'existence soit de la cascade 7,90 - 7,58 - 2,07 soit de la cascade 7,90 - 2,37 - 2,07 : on trouve en effet les rayons de désintégration de 2,07 (0,84 et 1,00 MeV) en coïncidence avec un rayon de 5,48 MeV et avec un rayon de 0,33 MeV.

Comme les rayons γ fournis par la résonance à 1,310 MeV (niveau de 7,57 MeV dans ^{26}Al) contiennent également un rayon de 0,32 MeV en coïncidence avec 0,84 et 1,00 et un rayon de 5,17 MeV, il doit y avoir un niveau à 2,39 MeV.

Ce niveau se désintègre essentiellement au 2,07 (peut-être également une faible transition au 0,42) qui est un 2^+ $T = 1$, aussi devrait-on lui assigner une parité négative, un spin 2 ou 3 et un spin isotopique $T = 0$ pour rendre compte par la règle de sélection sur le spin isotopique [6] de l'absence ou du moins de la faiblesse des transitions aux niveaux

$$0{,}23(0^+ \; T = 1) \qquad 0{,}42(3^+ \; T = 1).$$

Ce niveau serait alors le premier niveau à parité négative de ^{26}Al ; le noyau comprendrait dans cet état un cœur de ^{24}Mg, un nucléon dans la couche de 2d 5/2 et l'autre dans la sous-couche $\Omega = 1/2$ de la couche 3f 7/2 dont l'énergie est très abaissée à cause de la déformation importante dans cette région de nombre de masse [7].

Lettre reçue le 11 avril 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Taylor (W. E.), Russel (Leonard N.) et Cooper (J. N.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1056.
[2] Kavanagh (R. W.), Mills (W. R.) et Sherr (R.), *Phys. Rev.*, 1955 (L), **97**, 248.
[3] Barjon (R.), Lambert (M.) et Schmouker (J.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 47.
[4] Endt (P. M.) et Braams (C. M.), *Rev. Mod. Physics*, 1957, **29**, 697.
[5] Broude, Green, Willmolt et Singh, *Physica*, 1956, **22**, 1139 (A).
[6] Radicati (L. A.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 521.
[7] Nilsson (S. G.), *Don. Mat. Fys. Medd.*, 1955, **29**, n° 16.

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 1er trimestre 1958. — Imp. Taffin-Lefort, à Lille (France.)